



Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Sevilla



Control de la Nanoestructura de Sistemas M-TiO₂ (M = Pt y Au) Preparados por Fotodeposición con Propiedades Fotocatalíticas Optimizadas

Memoria presentada por

JULIE JOSEANE MURCIA MESA

Para optar al Grado de Doctora

Directora

Co-Director

Dra. María del Carmen Hidalgo López

Dr. José Antonio Navío Santos

ESQUEMA GENERAL DE LA TESIS DOCTORAL

La presente tesis doctoral se ha llevado a cabo en el Grupo de Fotocatálisis Heterogénea - Aplicaciones del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla – España (Centro Mixto Universidad de Sevilla – Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)). El trabajo estudia la influencia de los parámetros de síntesis sobre las propiedades físico-químicas del dióxido de titanio metalizado ($M\text{-TiO}_2$), evaluando además el efecto de dichas propiedades sobre la actividad de estos materiales en reacciones químicas de gran interés en el campo de la remediación ambiental y/o en procesos de síntesis en química fina.

En el trabajo de investigación desarrollado se utilizó como material de referencia un dióxido de titanio obtenido por sol-gel y posteriormente sometido a un tratamiento de sulfatación. Con el objetivo de mejorar las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 sulfatado, se modificó por fotodeposición de platino y oro; y en la presente memoria se recogen los resultados derivados del estudio de los sistemas fotocatalíticos $M\text{-TiO}_2$ ($M=\text{Pt}$ y Au) así obtenidos.

El objetivo principal de esta tesis ha sido investigar de qué manera las condiciones experimentales usadas en la fotodeposición de los metales sobre el TiO_2 influyen sobre las propiedades del material, para poder así obtener un control sobre la nanoestructura del mismo. Igualmente, otros objetivos más específicos fueron evaluar la actividad fotocatalítica de estos materiales en reacciones específicas de interés para la descontaminación ambiental y en reacciones de síntesis para química verde.

La presente tesis doctoral ha sido presentada en la modalidad “Compendio de Publicaciones”, y atendiendo a los criterios señalados por la normativa de la Universidad de Sevilla, en el contenido de la memoria se incluyen un total de siete publicaciones, cada una de las cuales corresponde a un capítulo independiente dentro de la estructura del documento.

Así, la memoria se encuentra dividida en cinco bloques diferentes atendiendo al tipo de información analizada tal como se describe a continuación:

(i) Inicialmente se incluyen la introducción general y los objetivos dentro de los que se encuentra enmarcada la tesis doctoral, seguida de la descripción detallada de la metodología experimental utilizada (Capítulos 1 y 2).

(ii) En un segundo bloque del documento se describen los resultados derivados de la caracterización físico-química del TiO_2 y de los sistemas Pt-TiO_2 y Au-TiO_2 . Se analizan las propiedades de estos materiales fotocatalíticos en función de los parámetros de síntesis y del tipo de metal estudiado (Capítulo 3).

(iii) En el tercer bloque de esta memoria se presentan los resultados de la evaluación de la actividad fotocatalítica del TiO_2 y de los sistemas M-TiO_2 en reacciones en fase líquida. En esta sección se describe y analiza el efecto de las propiedades fisicoquímicas obtenidas mediante la modificación de los parámetros de síntesis de los fotocatalizadores sobre la actividad de estos materiales en las reacciones de foto-degradación de fenol y naranja de metilo.

(iv) En un cuarto bloque del documento se analiza el comportamiento fotocatalítico del TiO_2 y de los sistemas M-TiO_2 en diferentes reacciones de oxidación en fase gas: foto-oxidación de etanol y ciclohexano. Los estudios de oxidación en fase gas se realizaron en el Centro de Nanomateriales y Nanotecnología, perteneciente al Departamento de Ingeniería Industrial de la Universidad de Salerno – Italia.

(v) En el quinto y último bloque de la memoria se presenta el estudio por FT-IR del fenómeno de adsorción de diferentes sustratos sobre la superficie de los sistemas fotocatalíticos analizados. Los estudios por FT-IR se adelantaron en el Centro Instrumental Químico-Físico para el Desarrollo de Investigación Aplicada (CIDIA), del Departamento de Química, de la Universidad de las Palmas de Gran Canaria – España.

Las publicaciones derivadas del trabajo de investigación desarrollado en la tesis doctoral y que hacen parte del presente documento son las siguientes:

1. **J.J. Murcia**, J.A. Navío, M.C. Hidalgo. “Insights towards the influence of Pt features on the photocatalytic activity improvement of TiO_2 by platinisation”. *Applied Catalysis B: Environmental* **126** (2012) 76–85.
2. **J.J. Murcia**, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, V. Vaiano, P. Ciambelli and D. Sannino. “Ethanol partial photooxidation on Pt/TiO_2 catalysts as green route for acetaldehyde synthesis”. *Catalysis Today* **196** (2012) 101– 109.

3. **J. J. Murcia**, M. C. Hidalgo, J. A. Navío, V. Vaiano, P. Ciambelli and D. Sannino. Photocatalytic Ethanol Oxidative Dehydrogenation over Pt/TiO₂: Effect of the Addition of Blue Phosphors”. *International Journal of Photoenergy* Volume 2012, Article ID 687262, 9 pages doi:10.1155/2012/687262.
4. **J. J. Murcia**, M. C. Hidalgo, J. A. Navío, D. Sannino, V. Vaiano, and P. Ciambelli. “Cyclohexane photocatalytic oxidation on Pt/TiO₂ catalysts”. *Catalysis Today* (2013), (In press). <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.11.018>.
5. M.C. Hidalgo, J.J. Murcia, J.A. Navío, G. Colón. “Photodeposition of gold on titanium dioxide for photocatalytic phenol oxidation”. *Applied Catalysis A: General* 397 (2011) 112–120.
6. D. Sannino, V. Vaiano, P. Ciambelli, M.C. Hidalgo, J.J. Murcia, J.A. Navío. “Oxidative Dehydrogenation of Ethanol over Au/TiO₂ Photocatalysts”. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. Vol. 15, No. 2 (2012) 284–293.
7. D. Sannino, V. Vaiano, P. Ciambelli, J.J. Murcia, M.C. Hidalgo, J.A. Navío. “Gas-Phase Photocatalytic Partial Oxidation of Cyclohexane to Cyclohexanol and Cyclohexanone on Au/TiO₂ Photocatalysts”. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. Vol. 16, No.1 (2013) 71–82.
8. J.J. Murcia, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez. In Situ FT-IR Study of the Adsorption and Photocatalytic Oxidation of Ethanol over Sulfated and Metallized TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. Artículo enviado.
9. J.J. Murcia, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez. Photodecomposition and Surface Adsorption of Phenol and Methyl orange on Platinum-Supported TiO₂. En preparación.

CONTENIDO

BLOQUE I. CONCEPTOS PRINCIPALES Y METODOLOGÍA.....	1
 CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL.....	3
1.1 MECANISMO GENERAL DE FOTOCATÁLISIS.....	4
1.2 DIÓXIDO DE TITANIO (TiO ₂) EN FOTOCATÁLISIS.....	6
1.3 MÉTODOS PARA LA SÍNTESIS DE TiO ₂	8
1.3.1 TiO ₂ comercial.....	8
1.3.2 TiO ₂ sintetizado por el método sol-gel.....	9
1.3.2.1 Síntesis inorgánica.....	9
1.3.2.2 Síntesis orgánica.....	9
1.4 OPTIMIZACIÓN DE LA EFICIENCIA DEL TiO ₂	10
1.4.1 Sulfatación del TiO ₂	11
1.4.2 Modificación del TiO ₂ por fotodeposición de metales.....	13
1.4.2.1 Fotodeposición de Au sobre TiO ₂	14
1.4.2.2 Fotodeposición de Pt sobre TiO ₂	18
1.5 PRINCIPALES REACCIONES FOTOCATALÍTICAS SOBRE TiO ₂	20
1.5.1. Reacciones de foto-oxidación total en fase líquida.....	20
1.5.1.1 Remoción de contaminantes orgánicos.....	20
1.5.1.1.1 Foto-degradación de fenol.....	21
1.5.1.1.2 Foto-degradación de Naranja de metilo (MO).....	23
1.5.1.1.2.1 Productos finales de la foto-oxidación de MO.....	24
1.5.2. Reacciones de foto-oxidación selectiva.....	26
1.5.2.1 Foto-Oxidación Selectiva de Etanol.....	27

1.5.2.2 Foto-Oxidación Selectiva de Ciclohexano.....	28
1.6 OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL.....	30
REFERENCIAS.....	31
 CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	 42
2.1 SÍNTESIS DE MATERIALES.....	42
2.1.1 TiO ₂	42
2.1.2 Sistemas fotocatalíticos M-TiO ₂ (M= Pt, Au).....	43
2.1.2.1 Fotocatalizadores Pt-TiO ₂	43
2.1.2.2 Fotocatalizadores Au-TiO ₂	43
2.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS MATERIALES.....	45
2.2.1 Difracción de rayos-X (XRD).....	48
2.2.2 Espectroscopia Raman.....	49
2.2.3 Adsorción-desorción de N ₂	50
2.2.4 Espectrometría de fluorescencia de rayos-X (XRF).....	50
2.2.5 Espectroscopia UV-visible de Reflectancia Difusa (UV-vis DRS).....	50
2.2.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	50
2.2.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	51
2.2.8 Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos-X (XPS).....	51
2.2.9 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).....	52
2.2.10 Análisis Termogravimétrico (TG-DTG).....	52
2.3 ENSAYOS DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.....	53
2.3.1 Actividad Fotocatalítica – Fase Líquida.....	53
2.3.1.1 Foto-degradación de Fenol y Naranja de metilo (MO).....	54
2.3.2 Actividad Fotocatalítica – Fase Gas.....	55
2.4. ANÁLISIS DE REACTIVOS Y PRODUCTOS.....	58
2.4 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN DE FENOL, NARANJA DE METILO Y ETANOL SOBRE CATALIZADORES M-TiO ₂	59
2.4.1 Adsorción de fenol y naranja de metilo.....	60
2.4.2 Adsorción de etanol.....	60
REFERENCIAS.....	60

BLOQUE II. PROPIEDADES FISICO-QUÍMICAS DE LOS SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS M-TiO₂ (M=Pt-Au). Efecto de los parámetros de síntesis.....	62
--	-----------

CAPÍTULO 3. MODIFICACIÓN DEL TiO₂ POR ADICIÓN DE METALES NOBLES Pt Y Au. Control de los Parámetros de Fotodeposición.....	64
3.1 INTRODUCCIÓN.....	64
3.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	65
3.2.1 CARACTERIZACIÓN FISICO-QUÍMICA DE LOS FOTOCATALIZADORES Pt-TiO ₂	66
3.2.1.1 Difracción de rayos-X (XRD).....	66
3.2.1.2 Espectroscopia Raman.....	67
3.2.1.3 Superficie Específica (S _{BET}).....	68
3.2.1.4 Fluorescencia de Rayos-X (XRF).....	68
3.2.1.5 Espectroscopia UV-vis de Reflectancia Difusa (UV-vis DRS).....	69
3.2.1.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	71
3.2.1.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	72
3.2.1.8 Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos-X (XPS).....	76
3.2.1.9 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).....	81
3.2.1.9.1 Análisis FT-IR de la región 4000 – 2400 cm ⁻¹ . Grupos hidroxilo.....	82
3.2.1.9.2 Análisis FT-IR de la región 1300 – 1000 cm ⁻¹ . Grupos Sulfato.....	85
3.2.1.9.3 Análisis FT-IR de los Centros de Brönsted y Lewis.....	88
3.2.2 CARACTERIZACIÓN FISICO-QUÍMICA DE LOS FOTOCATALIZADORES Au-TiO ₂	91
3.2.2.1 Difracción de rayos-X (XRD).....	91
3.2.2.2 Espectroscopia Raman.....	92
3.2.2.3 Superficie Específica (S _{BET}).....	93
3.2.2.4 Fluorescencia de Rayos-X (XRF).....	94
3.2.2.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	94
3.2.2.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	96
3.2.2.7 Espectroscopia UV-vis DRS.....	99
3.2.2.8 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS).....	101
3.2.2.9 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).....	104

3.2.2.9.1 Análisis FT-IR región entre 4000 y 2400 cm^{-1} . Grupos hidroxilo.....	104
3.2.2.9.2 Análisis FT-IR región entre 1300 y 1000 cm^{-1} . Grupos sulfato.....	106
3.2.2.9.3 Análisis FT-IR de los Centros de Brönsted y Lewis.....	107
3.3 CONCLUSIONES.....	109
REFERENCIAS.....	111

BLOQUE III. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE SISTEMAS M-TiO₂ (M=Pt-Au). Reacciones en Fase Líquida..... 116

CAPÍTULO 4. FOTO-DEGRADACIÓN DE FENOL Y NARANJA DE METILO SOBRE SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS Pt-TiO₂.....	118
4.1 RESUMEN GENERAL DE RESULTADOS.....	118
4.1.1 Degradación Fotocatalítica (DFC) de Fenol.....	118
4.1.2 Degradación Fotocatalítica (DFC) de Naranja de Metilo (MO).....	120
4.2 CONCLUSIONES.....	122

CAPÍTULO 5. FOTO-DEGRADACIÓN DE FENOL SOBRE SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS Au-TiO₂.....	134
5.1 RESUMEN GENERAL DE RESULTADOS.....	134
5.2 CONCLUSIONES.....	136

BLOQUE IV. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE SISTEMAS M-TiO₂ (M=Pt-Au). Reacciones en Fase Gas..... 147

CAPÍTULO 6. FOTO-OXIDACIÓN PARCIAL DE ETANOL SOBRE SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS Pt-TiO₂. Una ruta verde para la obtención de acetaldehído en fase gas.....	149
6.1 RESUMEN GENERAL DE RESULTADOS.....	149
6.2 CONCLUSIONES.....	151

CAPÍTULO 7. FOTO-OXIDACIÓN PARCIAL DE ETANOL SOBRE Pt-TiO₂. Efecto de la adición de <i>Blue Phosphors</i>.....	163
7.1 RESUMEN GENERAL DE RESULTADOS.....	163

7.2 CONCLUSIONES.....	165
CAPÍTULO 8. FOTO-OXIDACIÓN PARCIAL DE ETANOL SOBRE SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS Au-TiO₂.....	175
8.1 RESUMEN GENERAL DE RESULTADOS.....	175
8.2 CONCLUSIONES.....	177
CAPÍTULO 9. FOTO-OXIDACIÓN DE CICLOHEXANO SOBRE SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS Pt-TiO₂.....	189
9.1 RESUMEN GENERAL DE RESULTADOS.....	189
9.2 CONCLUSIONES.....	190
CAPÍTULO 10. FOTO-OXIDACIÓN DE CICLOHEXANO SOBRE SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS Au-TiO₂.....	198
10.1 RESUMEN GENERAL DE RESULTADOS.....	198
10.2 CONCLUSIONES.....	199
BLOQUE V. ESTUDIO FT-IR DE LA ADSORCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS.....	212
CAPÍTULO 11. ADSORCIÓN DE FENOL, NARANJA DE METILO Y ETANOL SOBRE SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS M-TiO₂.....	214
11.1 INTRODUCCIÓN.....	214
11.2 ADSORCIÓN DE FENOL, NARANJA DE METILO Y ETANOL SOBRE FOTOCATALIZADORES Pt-TiO ₂	215
11.2.1 ADSORCIÓN DE FENOL SOBRE Pt-TiO ₂	215
11.2.1.1 Región IR entre 4000 y 2400 cm ⁻¹	216
11.2.1.2 Región IR entre 1700 y 1200 cm ⁻¹	217
11.2.1.3 Relación entre las propiedades físico-químicas de los sistemas fotocatalíticos Pt-TiO ₂ y la adsorción de fenol.....	219
11.2.1.3.1. Hidroxilación superficial.....	219
11.2.1.3.2. Tamaño y distribución de las partículas de Pt.....	220
11.2.1.3.3. Centros ácidos de Brönsted y Lewis.....	220

11.2.1.4 Adsorción del sustrato Vs actividad fotocatalítica de los sistemas Pt-TiO ₂ en la fotodegradación de fenol.....	221
11.2.2 ADSORCIÓN DE NARANJA DE METILO (MO) SOBRE Pt-TiO ₂	222
11.2.2.1 Relación entre las propiedades de los sistemas fotocatalíticos Pt-TiO ₂ y la adsorción del MO.....	226
11.2.2.1.1 Contenido de platino y tamaño de partícula.....	226
11.2.2.1.2 Centros ácidos de Brönsted y Lewis.....	227
11.2.2.2 Relación entre la adsorción de MO y la actividad fotocatalítica de los sistemas Pt-TiO ₂	227
11.2.3 ADSORCIÓN DE ETANOL SOBRE Pt-TiO ₂	228
11.2.3.1 Región IR entre 4000 y 2400 cm ⁻¹	228
11.2.3.1.1 Relación entre la hidroxilación superficial de los materiales catalíticos y la adsorción de etanol.....	230
11.2.3.2 Región IR entre 1600 y 1000 cm ⁻¹	231
11.2.3.3 Relación entre la adsorción de etanol y la actividad fotocatalítica de los sistemas Pt-TiO ₂	232
11.3 ADSORCIÓN DE FENOL, NARANJA DE METILO Y ETANOL SOBRE FOTOCATALIZADORES Au-TiO ₂	233
11.3.1 ADSORCIÓN DE FENOL SOBRE Au-TiO ₂	233
11.3.1.1 Región IR entre 4000 y 2400 cm ⁻¹	233
11.3.1.2 Región IR entre 1700 y 1200 cm ⁻¹	235
11.3.1.3 Relación entre la adsorción de fenol y la actividad fotocatalítica de los sistemas Au-TiO ₂	236
11.3.2 ADSORCIÓN DE NARANJA DE METILO (MO) SOBRE Au-TiO ₂	236
11.3.3 ADSORCIÓN DE ETANOL SOBRE Au-TiO ₂	238
11.4 CONCLUSIONES.....	240
REFERENCIAS.....	243
CONCLUSIONES FINALES Y PERSPECTIVAS FUTURAS.....	245
LISTADO DE PRESENTACIONES EN CONGRESOS.....	250

BLOQUE I. CONCEPTOS PRINCIPALES Y METODOLOGÍA

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

La fotocatalisis se puede definir como un cambio en la velocidad de una reacción química bajo acción de la luz, donde esta reacción tiene lugar en presencia de un sólido fotocatalizador el cual puede absorber la radiación y no se altera durante la reacción [1].

La historia de la fotocatalisis se remonta a la década de 1930, cuando el término “fotocatalisis” fue introducido por primera vez para describir cierto tipo de procesos catalíticos donde intervenía la luz [2]; y así en 1938 Doodeve *et al.* [3] reportaron que bajo irradiación UV se producían especies de oxígeno activas sobre la superficie del TiO_2 , lo que permitía la degradación de sustancias colorantes. Sin embargo, el descubrimiento de la fotólisis del agua sobre un electrodo de TiO_2 realizado por Fujishima y Honda en 1972, fue el acontecimiento histórico que estimuló la investigación de la conversión de energía fotónica por métodos fotocatalíticos [4-8]. Desde entonces, se ha llevado a cabo una investigación intensiva en el campo de la fotocatalisis, la cual ha estado enfocada en la comprensión de los principios fundamentales de esta técnica, en el aumento de la eficiencia fotocatalítica y en la ampliación del alcance de sus aplicaciones [6-11].

En las últimas cuatro décadas el área de estudio de la fotocatalisis heterogénea se ha expandido rápidamente, y ha tenido diversas fases evolutivas relacionadas con la energía y el medio ambiente. Algunas de las aplicaciones más importantes de la fotocatalisis han sido: (i) fotólisis de agua para generación de combustible de hidrógeno; (ii) foto-descomposición o foto-oxidación de contaminantes orgánicos peligrosos; (iv) super-hidrofilicidad foto-inducida; (v) conversión foto-electroquímica; (vi) foto-oxidación parcial, etc. La naturaleza interdisciplinaria de la fotocatalisis ha aumentado significativamente, incorporando diferentes áreas de estudio como la física de semiconductores, la ciencia de superficies, foto y fisicoquímica, ciencia de materiales e ingeniería química.

El particular interés que ha despertado la fotocatalisis en los últimos años, se debe principalmente a que esta se presenta como una de las tecnologías más

prometedoras y eficientes, que cumpliendo con los principios de la química verde [12-14], permite el tratamiento de contaminantes en el agua y en el aire y la síntesis de productos de química fina [15-17]. La fotocatalisis es una forma práctica de utilizar la energía de la luz solar o la iluminación interior artificial que están disponibles en abundancia en cualquier parte del mundo.

La fotocatalisis heterogénea está basada en un proceso de activación fotónica, donde se pueden usar diferentes medios de reacción (gas, líquido o fase acuosa). Las reacciones en fase líquida se han empleado principalmente en procesos de eliminación de contaminantes en el agua [16] y en fase gas se ha llevado a cabo la foto-oxidación de diferentes compuestos orgánicos [18,19].

La fotocatalisis heterogénea es el tema principal de la presente tesis doctoral, por este motivo, este capítulo está dedicado a la descripción general de los procesos fotofisicoquímicos que tienen lugar en fotocatalisis; adicionalmente, se describen algunos procedimientos que se han utilizado para el mejoramiento de los procesos fotocatalíticos y finalmente se presentan aplicaciones puntuales de esta tecnología, que hacen parte del estudio realizado en la tesis doctoral.

1.1 MECANISMO GENERAL DE FOTOCATÁLISIS

El papel de la fotocatalisis consiste en iniciar o acelerar reacciones de reducción y oxidación (redox) en presencia de un sólido semiconductor. En la Figura 1.1 se muestra una representación esquemática del proceso fotocatalítico.

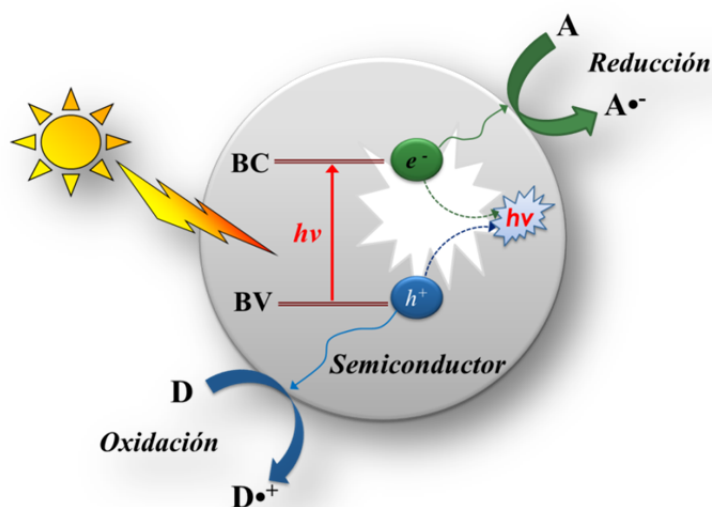


Figura 1.1. Mecanismo general de Fotocatalisis. Adaptado de H. Tong et al. [20].

En general, el ciclo fotocatalítico de un semiconductor comprende los siguientes pasos: (i) Inicialmente la reacción es activada por absorción de un fotón de luz UV con energía superior o igual que la energía del band gap del semiconductor [21,22]. La absorción lleva a una separación de cargas debido a la transición de los electrones (e^-) desde la banda de valencia (BV) del semiconductor a la banda de conducción (BC), generando así un número igual de sitios vacantes (huecos h^+) en la banda de valencia. (ii) Los e^- y h^+ fotogenerados pueden migrar a la superficie del semiconductor e involucrarse en una transferencia electrónica con especies adsorbidas en la superficie (compuestos orgánicos, inorgánicos o el disolvente) [23]. (iii) Finalmente los electrones y los huecos pueden reaccionar con donadores de electrones adsorbidos (D) y aceptores de electrones (A), respectivamente. La captura de un e^- por parte de una especie A genera un anión radical $A^{\bullet-}$, mientras que la captura de un hueco por parte de una especie D genera un catión radical $D^{\bullet+}$. Estos radicales son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos o con otros adsorbatos, estas especies de radicales pueden participar en diferentes reacciones como se ilustra en la Figura 1.2 [24].

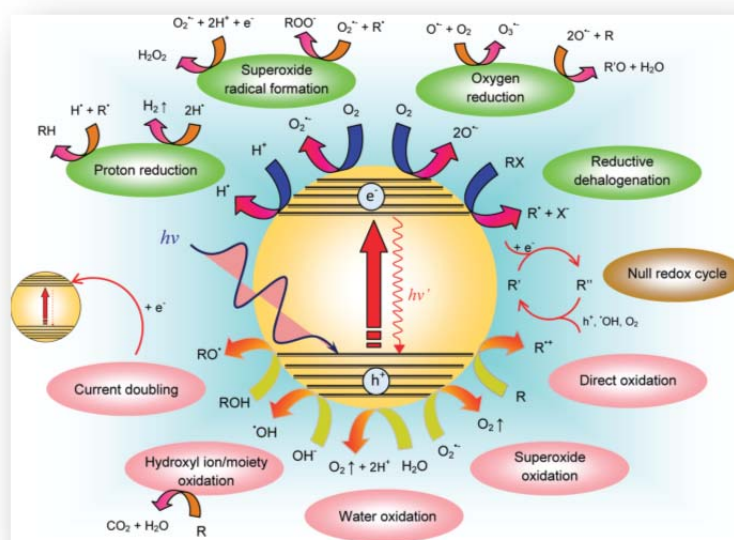


Figura 1.2. Posibles rutas de reacción derivadas de la excitación de los fotocatalizadores. Se incluyen las principales reacciones redox y las subsiguientes reacciones secundarias de los radicales. R denota la molécula orgánica donante de electrones. Tomado de W. Teoh *et al.* [24].

En competencia con el proceso de transferencia electrónica interfacial se encuentra el proceso de recombinación electrón – hueco. Los pares e^- – h^+ que no reaccionan con las especies presentes en la superficie, se recombinan para formar un

centro neutro ocasionando así que la energía de entrada se disipe en forma de luz o calor. Dicha recombinación puede ocurrir en la superficie o en el seno del semiconductor [25-27]. La recombinación tiene un efecto negativo sobre la eficiencia del proceso de fotocátalisis, ya que reduce el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor. Evitar este proceso constituye un área de investigación importante en fotocátalisis heterogénea y también en otras aplicaciones de los semiconductores.

1.2 DIÓXIDO DE TITANIO (TiO_2) EN FOTOCATÁLISIS

El dióxido de titanio se ha convertido en uno de los materiales más fascinantes de la era moderna. Este material ha captado la atención de químicos, físicos, científicos de materiales e ingenieros quienes han explorado las propiedades distintivas de este óxido como semiconductor y catalizador. El TiO_2 es un material químicamente inerte y presenta una gran fotoestabilidad, estas características lo han convertido en un componente importante de muchas aplicaciones prácticas y de productos comerciales [7,28].

En fotocátalisis se han usado diferentes sólidos fotosensibles como TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , entre otros; sin embargo el TiO_2 es el sólido semiconductor que ha sido estudiado más ampliamente, ya que como se ha comentado este óxido no es tóxico, es estable biológica y químicamente y adicionalmente reutilizable y económico [7,18,25].

En la naturaleza existen tres formas alotrópicas del TiO_2 las cuales en orden de abundancia son rutilo, anatasa (estructura tetragonal) y brookita (estructura ortorrómbica). El rutilo y la anatasa son las formas más usadas en fotocátalisis; el TiO_2 en su forma anatasa, presenta la mayor actividad fotocatalítica, debido principalmente a que esta forma alotrópica presenta una menor velocidad de recombinación de los pares electrón – hueco. La energía de band gap (E_g) para la anatasa y el rutilo es de aproximadamente 3.2 eV y 3.0 eV respectivamente. La anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, pero su formación se ve cinéticamente favorecida a temperaturas más bajas ($<600^\circ\text{C}$), lo que explica su mayor superficie activa y la mayor densidad de sitios que pueden estar disponibles para la adsorción de sustancias y para los procesos catalíticos. La energía de band gap de la anatasa le permite coleccionar fotones

en la región del UV cercano (<410 nm) proporcionando a su superficie un fuerte poder oxidante para descomponer las moléculas orgánicas [29,30].

La fotocatalisis con TiO_2 tiene diferentes ventajas como una fuerte resistencia a la fotocorrosión, temperaturas de operación bajas, bajo costo y bajo consumo de energía. El proceso general de fotocatalisis basada en TiO_2 para la eliminación de contaminantes orgánicos se representa en la Figura 1.3 y se resume en las ecuaciones 1.1 a 1.8 [2,21,31]:

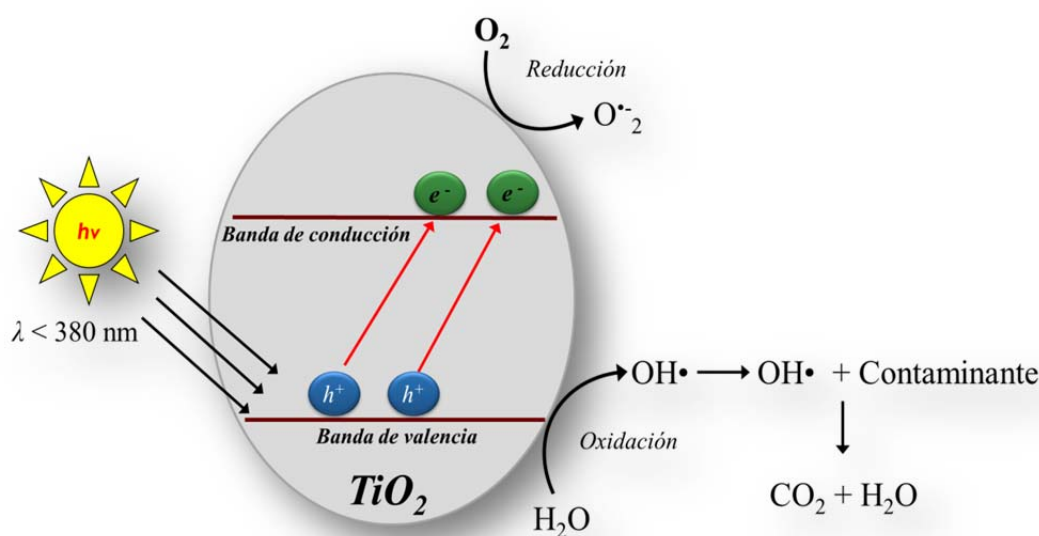
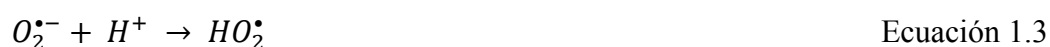


Figura 1.3. Fotocatalisis basada en TiO_2 . Adaptado de D. Robert et al. [21].

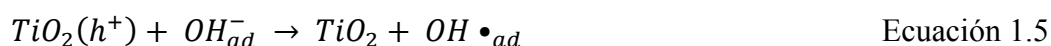
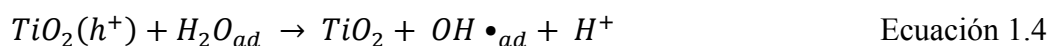
(i) El dióxido de titanio absorbe radiación en el UV cercano ($\lambda < 380 \text{ nm}$) generando pares electrón/hueco ($e^- - h^+$):



(ii) Por lo general en aplicaciones ambientales, los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo en ambientes aeróbicos, con lo cual el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora de electrones:



(iii) Los huecos después de migrar a la superficie reaccionan con las sustancias adsorbidas, en particular con agua o con iones OH^- , generando radicales OH^\bullet :



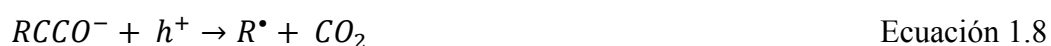
(iv) Los contaminantes orgánicos adsorbidos en la superficie de las partículas de TiO_2 , son oxidados por los radicales hidroxilo generados durante el proceso fotocatalítico.



La degradación de los compuestos orgánicos también puede tener lugar a través de la oxidación directa por acción de los huecos fotogenerados:



Un ejemplo del proceso mostrado en la Ecuación 1.7, es la reacción directa de los ácidos carboxílicos con los huecos, a partir de la cual se genera CO_2 :

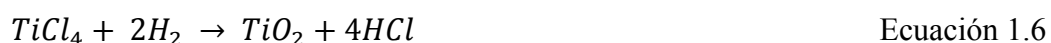


1.3 MÉTODOS PARA LA SÍNTESIS DE TiO_2

La eficiencia del proceso fotocatalítico depende en gran medida de las características físico-químicas de los fotocatalizadores utilizados, estas características se encuentran condicionadas por el método de síntesis y/o por el origen de los materiales catalíticos [32]. Por lo general, el TiO_2 empleado en fotocatálisis puede ser sintetizado a través de diferentes métodos como co-precipitación, intercambio iónico, síntesis hidrotermal, microemulsión y sol-gel [33].

1.3.1 TiO_2 comercial

El TiO_2 de origen comercial que ha sido usado más ampliamente en diferentes estudios es el denominado P-25 de la compañía Degussa [34-36]. Este material se sintetiza a partir de la hidrólisis del tetracloruro de titanio en fase gas, en presencia de hidrógeno y oxígeno y a una temperatura superior a 1200 °C:



Las principales características del TiO_2 P25 son las siguientes: Presenta una mezcla de fases anatasa:rutilo (80:20); la gran reactividad de este material se ha atribuido a la presencia de estas dos fases, lo que promueve la separación de los pares electrón-hueco fotogenerados, inhibiendo así su recombinación. Es un material no

poroso, con una densidad de 3.7 g/cm³ y un área superficial BET de 55±15 m²/g; tiene un tamaño medio de partícula cristalina de 21 nm, las partículas forman agregados de un diámetro aproximado de 0.1 µm [32].

1.3.2 TiO₂ sintetizado por el método sol-gel

El dióxido de titanio usado en el presente trabajo de investigación fue sintetizado por el método sol-gel. A continuación se describen los principios básicos de este método y las reacciones que tienen lugar durante la síntesis.

Este método de síntesis se puede llevar a cabo a través de dos rutas diferentes, las cuales se clasifican de acuerdo con el tipo de precursor utilizado: (i) ruta inorgánica, en la que se utilizan sales inorgánicas como cloruros, nitratos, acetatos o carbonatos [37] y (ii) la ruta orgánica que es la más empleada y en la cual se usan alcóxidos metálicos como material de partida [33,38]. El método sol-gel incluye varias etapas como la mezcla, hidrólisis, condensación y polimerización, lo que da como resultado la formación de un sol o gel de TiO₂ [39].

1.3.2.1 Síntesis inorgánica

En este tipo de síntesis el TiO₂ se obtiene a partir del tri- y el tetracloruro de titanio (TiCl₃ y TiCl₄), en presencia de agua y oxígeno. Existen dos vías para la conversión del TiCl₄ en TiO₂, el tratamiento térmico determina la predominancia de alguno de los siguientes mecanismos:

- *Hidrólisis*



Cuando se usan altas temperaturas, la reacción que tiene lugar es:



- *Oxidación*

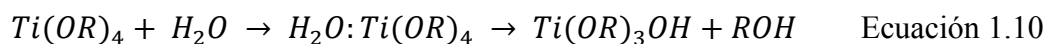


1.3.2.2 Síntesis orgánica

Esta ruta de síntesis se basa en la hidrólisis de alcóxidos de titanio a baja temperatura, frecuentemente se usan tetraisopropil o tetraetil-titanio. La hidrólisis inicial del alcóxido es seguida por una condensación en forma de productos de alto peso

molecular que a su vez vuelven a reaccionar con las moléculas de agua presentes para dar TiO_2 hidratado. Las reacciones que tienen lugar en este tipo de síntesis son:

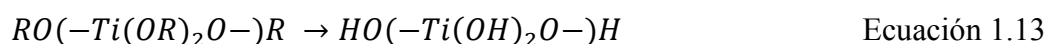
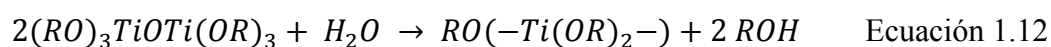
- *Hidrólisis*



- *Condensación*



La hidrólisis de los hexalcoholes continúa hasta que se obtiene el TiO_2 hidratado:



En forma resumida:



El procedimiento general de síntesis se lleva a cabo por adición controlada de agua destilada sobre el alcóxido, puro o diluido con el alcohol de su radical y bajo agitación vigorosa. Las partículas formadas pueden tener tamaños que oscilan entre 4 y 40 nm, lo cual depende de la concentración inicial del alcóxido. Como resultado final se obtienen polvos de TiO_2 amorfo.

El tratamiento térmico (400 - 600 °C) constituye la fase final de la síntesis por sol-gel, la cual permite la remoción de los compuestos orgánicos remanentes y la cristalización del TiO_2 .

1.4 OPTIMIZACIÓN DE LA EFICIENCIA DEL TiO_2

Un fotocatalizador eficiente es un sólido que combina adecuadamente propiedades fotoelectrónicas y de quimisorción, lo cual le proporciona buenas características para: una absorción de fotones eficaz y la generación de pares electrón – hueco, con una buena capacidad de separación de estos pares y un mínimo de recombinación.

El TiO_2 presenta una actividad fotocatalítica considerable en diferentes aplicaciones ambientales; sin embargo, uno de los problemas prácticos del uso de este material como fotocatalizador es la alta tasa de recombinación electrón-hueco, lo cual representa una pérdida importante de energía y limita el rendimiento cuántico. Adicionalmente, el TiO_2 no puede utilizar más del 5% de la energía solar que llega a la superficie de la tierra debido a su bandgap (3.0–3.2 eV). Para resolver estos inconvenientes e incrementar la foto-eficiencia del TiO_2 , durante las últimas décadas se han llevado a cabo diferentes procesos dentro de los que se incluyen: la modulación de la banda de energía a través del dopado con elementos como N, C, y S [40,41]; el uso de oxidantes químicos; la adición de fotosensibilizadores [34] y la modificación de la superficie del TiO_2 por adición de metales nobles [42-47]; entre otros.

Adicionalmente, se ha demostrado que el tratamiento de la superficie y el control de las condiciones del medio, permiten ajustar las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 para las aplicaciones deseadas. Así, diferentes autores han reportado que las propiedades superficiales del TiO_2 se pueden optimizar a través de procedimientos como fluoración [48,49] o sulfatación [44,50-55].

El trabajo de investigación adelantado en la presente tesis doctoral se encuentra basado en la modificación de las propiedades fisicoquímicas del dióxido de titanio (preparado por sol-gel) mediante procedimientos de sulfatación y fotodeposición de metales nobles. Estas metodologías se describen con particular detalle a continuación.

1.4.1 Sulfatación del TiO_2

El tratamiento del TiO_2 sol-gel con ácido sulfúrico (previo a la calcinación) estabiliza la fase anatasa de este óxido, evitando su transformación en rutilo, lo que ocurre a altas temperaturas; de igual manera este tratamiento protege la superficie del TiO_2 de la sinterización durante la calcinación. Lo anterior resulta de gran importancia en procesos de síntesis que incluyen temperaturas de calcinación elevadas [44,52-54]. La sulfatación del TiO_2 y su posterior calcinación a relativamente alta temperatura (>700 °C) origina en este material una superficie no estequiométrica rica en vacantes de oxígeno. La formación de estas vacantes durante la calcinación crea estados intermedios localizados entre la banda de conducción y la banda de valencia del TiO_2 , los cuales actúan como trampas para los electrones fotogenerados.

La estabilización de la fase anatasa se puede explicar teniendo en cuenta la presencia de grupos sulfato anclados a la superficie del TiO_2 antes de la calcinación,

estos grupos se eliminan a temperaturas superiores a los 700 °C, originando una rápida rutilización y la agregación de las partículas.

El mejoramiento de la actividad fotocatalítica observada en los sistemas TiO_2/SO_4^{2-} se ha atribuido principalmente a que estos sistemas presentan una mayor área superficial, una mejor separación de las cargas fotogeneradas y una mayor fracción de la fase anatasa, la cual es más activa que el rutilo para aplicaciones en fotocátalisis [44,52-54].

Un buen número de estudios realizados en nuestro grupo de investigación han permitido elucidar las modificaciones superficiales que puede sufrir el TiO_2 sulfatado por efecto de la temperatura. En la Figura 1.4 se presenta un esquema general de estos procesos superficiales. Se ha explicado que a temperaturas inferiores a 400 °C se elimina el exceso de agua y los grupos hidroxilo débilmente adsorbidos sobre la superficie (OH terminales). Al aumentar la temperatura ($T < 400$ °C) se produce la eliminación de los grupos hidroxilo H-enlazados, y la consecuente formación de las vacantes de oxígeno. La descomposición de los sulfatos empieza a temperaturas superiores a 400 °C y se completa aproximadamente a 700 °C. Durante este proceso se puede producir la reorganización de las vacantes y su desplazamiento hasta el interior del TiO_2 , además la superficie puede ser saturada por los iones O^{2-} remanentes de la eliminación de SO_2 . A partir de 700 °C la estructura del TiO_2 sufre la completa rutilización [56].

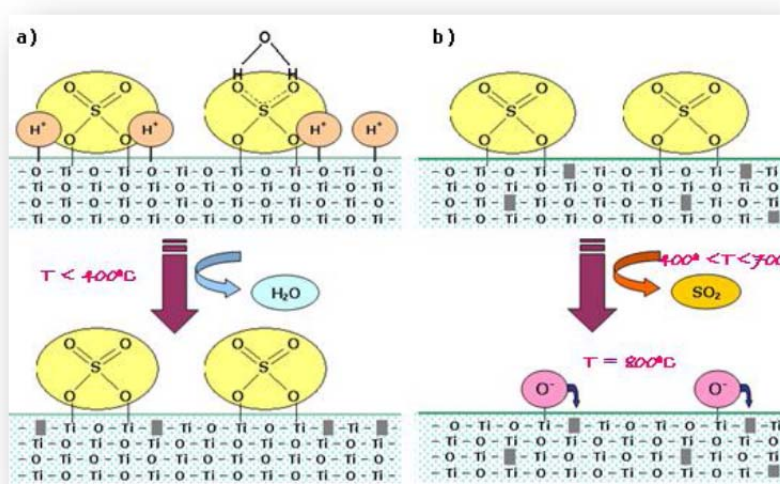


Figura 1.4. Procesos superficiales durante la calcinación del TiO_2 sulfatado. Tomado de M. Maicu, 2010 [56].

1.4.2 Modificación del TiO₂ por fotodeposición de metales

Una de las estrategias más utilizadas para mejorar la foto-actividad del dióxido de titanio, consiste en la deposición de especies aceptoras de electrones sobre su superficie. En la literatura se recoge un amplio número de estudios relacionados con la modificación del TiO₂ por adición de metales como Cu, Fe, Ag, Cr, Pt, Pd, Rh, Ir, Os y Au [42,57-61]. Este procedimiento es muy efectivo pues permite incrementar el tiempo de vida del electrón y ampliar el rango de absorción del TiO₂ a la región visible, pudiendo superar así las principales limitaciones que tiene este óxido en los procesos fotocatalíticos [27,57,62].

La adición de iones metálicos, introduce nuevos niveles de energía en el band gap del TiO₂. Dependiendo de la identidad y de la concentración del metal, el band gap se puede adaptar para ampliar la fotorespuesta del TiO₂ en la región visible. Los electrones foto-excitados se pueden transferir desde la banda de conducción hacia las partículas de metal depositadas sobre la superficie del TiO₂, las cuales actúan como pozo para los electrones fotogenerados, inhibiendo así la recombinación. Cuando el semiconductor y las nanopartículas de metal están en contacto, los electrones se distribuyen entre el TiO₂ y las nanopartículas metálicas. La transferencia de electrones del semiconductor al metal continúa hasta que el sistema de metal-semiconductor alcanza el equilibrio. La acumulación de electrones sobre los depósitos metálicos desplaza el nivel de Fermi del metal hacia potenciales más negativos. El nivel de Fermi del sistema metal-semiconductor resultante, se desplaza más cerca de la banda de conducción del semiconductor. El desplazamiento negativo en el nivel de Fermi es un indicador de que hay una mejor separación de cargas y un mayor poder reductor en el sistema metal-semiconductor [63].

La eficiencia resultante del procedimiento de deposición de metales depende del método de preparación y de las propiedades físico-químicas finales del material metalizado. Así, el comportamiento fotocatalítico de los sistemas metal-semiconductor está extremadamente influenciado por la cantidad, el tamaño y la forma de las nanopartículas metálicas.

Los métodos más usuales para la modificación del TiO₂ por adición de partículas metálicas son la impregnación, la deposición-precipitación y la fotodeposición [34,57]. Además del método de uso para la metalización del TiO₂, es importante considerar que el contenido óptimo de metal es un factor determinante de la foto-actividad de este óxido; así, la deposición de una gran cantidad de metal puede reducir la absorción de

fotones por el TiO_2 y crear centros de recombinación, lo que afecta la eficiencia fotocatalítica.

La fotodeposición de metales sobre TiO_2 involucra la reducción de iones metálicos por los electrones en la banda de conducción, el proceso anódico es la oxidación del agua por los huecos en la banda de valencia. Por lo general se adicionan aditivos oxidables (donadores de electrones) como acetato, formaldehído, metanol o 2-propanol [57,64-66]. En la presente tesis doctoral se evaluaron los sistemas catalíticos M- TiO_2 (M= Pt y Au) y a continuación se describen los aspectos fundamentales que están involucrados en la fotodeposición de Pt y Au sobre el TiO_2 .

1.4.2.1 Fotodeposición de Au sobre TiO_2

El estudio de las propiedades fisicoquímicas del oro y sus aplicaciones potenciales en diferentes áreas, representa un campo de investigación bastante amplio y de gran importancia en la actualidad [67-69]. En este contexto, las nanopartículas de oro se han usado con diferentes finalidades, tales como el mejoramiento de las imágenes biológicas, el mejoramiento de la separación de cargas en dispositivos fotovoltaicos y el aumento en los niveles de actividad en reacciones de catálisis homogénea y heterogénea [44,47,63,70-72,82]. Durante años en la comunidad científica se ha despertado un creciente interés en el estudio de las nanopartículas de oro, lo que se puede explicar, teniendo en cuenta que durante mucho tiempo se creyó que el oro carecía de actividad catalítica. Diversas investigaciones pioneras en este campo demostraron que las nanopartículas de oro soportadas en óxidos metálicos poseían una actividad catalítica única en reacciones químicas como la oxidación de CO y la hidrogenación de olefinas, entre otras [73-76]; a partir de estas investigaciones surgió un nuevo campo de estudio en la catálisis heterogénea, el cual se ha centrado principalmente en la comprensión de las razones de la actividad catalítica, la ampliación del ámbito de aplicación a otras reacciones, la optimización de la actividad y la explicación de los mecanismos de reacción para las reacciones catalizadas por oro.

En el área de la fotocatalisis heterogénea, los catalizadores de Au soportado tienen un gran potencial debido a la buena actividad y selectividad que presentan en una amplia variedad de reacciones químicas [47,70,77-79]. Las propiedades de estos catalizadores dependen críticamente de la morfología, el tamaño y la forma de las partículas de oro [47,71,80,81].

Para la preparación de nanopartículas de Au soportadas se han empleado diversas técnicas, sin embargo la fotodeposición es el método más ampliamente empleado para la síntesis de catalizadores metálicos usados en aplicaciones fotocatalíticas [34,57,59]. La fotodeposición permite que se depositen directamente las partículas metálicas sobre la superficie del dióxido de titanio, bajo condiciones ambiente, eliminando así la necesidad de una calcinación a alta energía.

El proceso de fotodeposición se lleva a cabo por iluminación del TiO_2 mediante una fuente de luz de intensidad adecuada, lo que permite la reducción de los iones de oro de un precursor metálico. Bajo la irradiación de luz UV con una longitud de onda menor a 380 nm, el TiO_2 (tipo anatasa; energía de band gap, E_g 3.2 eV) puede generar electrones fotoexcitados y huecos positivos en medio acuoso. Los iones AuCl_4^- adsorbidos sobre la superficie de las partículas de TiO_2 pueden reaccionar con los e^- fotogenerados para formar especies Au^{3+} y Au^0 . Para incrementar la velocidad de fotodeposición generalmente se adicionan acetato, formaldehído, metanol y 2-propanol los cuales actúan como donadores de electrones [44,46,57,64,65,82]. En la Figura 1.5 se representa el mecanismo general que tiene lugar durante la fotodeposición de Au sobre TiO_2 , en presencia de metanol (MeOH).

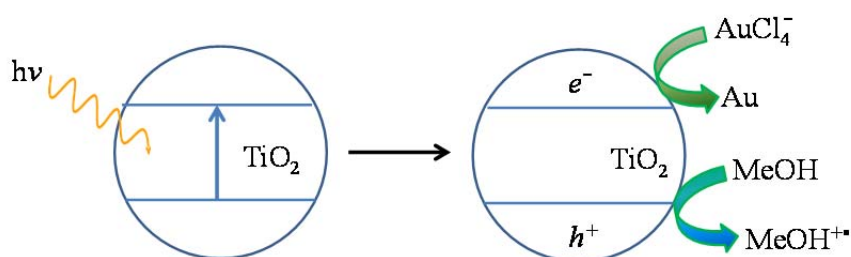
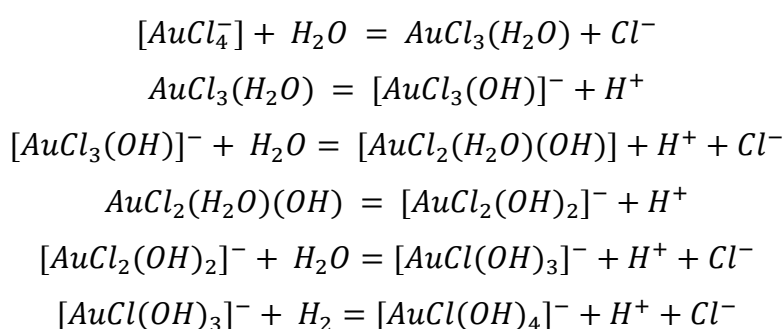


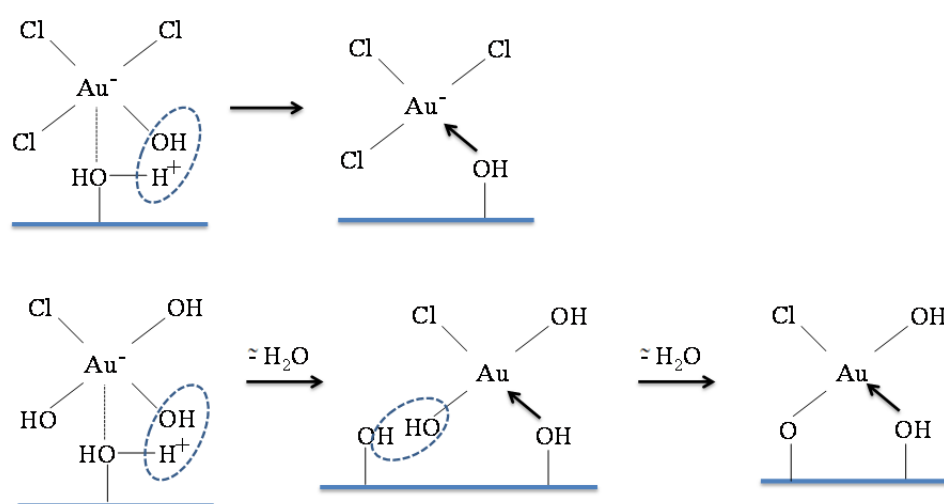
Figura 1.5. Mecanismo del método de fotodeposición. Adaptado de A. Primo et al. [70].

En general el rendimiento de la fotodeposición y la eficiencia de los catalizadores obtenidos depende de diferentes factores; así, algunos autores han reportado que el valor de pH durante el proceso de fotodeposición puede ser un factor determinante [81]; de esta manera, cuando el valor de pH aumenta durante la síntesis, la cantidad de oro depositado disminuye. Esto se debe a que la carga sobre la superficie del TiO_2 es negativa cuando el pH de la solución es más alto que el punto isoeléctrico del TiO_2 , el cual varía en un intervalo de pH entre 5.0 y 6.8.

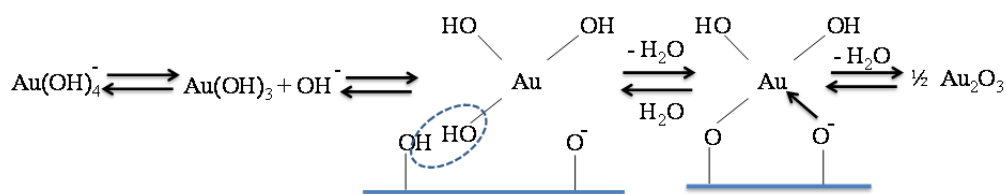
A valores de pH bajos la superficie del TiO_2 se encuentra cargada positivamente y las especies aniónicas $\text{AuCl}_x(\text{OH})_{4-x}$ se adsorben fácilmente, después de la irradiación UV, estas especies se reducen a su estado metálico [83]; en este caso la adsorción es rápida, lo que provoca la formación de partículas de Au de gran tamaño. Cuando el valor de pH aumenta, la cantidad de oro depositada sobre el soporte disminuye. Moreau *et al.* [81] encontraron que por encima de pH 8.0, los complejos de oro adsorbidos están sustancialmente libres de cloro, lo cual lleva a obtener catalizadores que contienen bajas cantidades de cloro y están constituidos de partículas metálicas pequeñas. Las ecuaciones que se presentan a continuación describen el proceso que puede ocurrir a diferentes valores de pH [81]:



La adsorción de los aniones de oro sobre la superficie del TiO_2 cargada positiva o negativamente se describe en los esquemas 1.1 y 1.2:



Esquema 1.1. Adsorción de aniones de oro sobre la superficie del TiO_2 cargada positivamente. Adaptado de F. Moreau et al. [81].



Esquema 1.2. Adsorción de aniones de oro sobre la superficie del TiO_2 cargada negativamente. Adaptado de F. Moreau et al. [81].

Por otra parte, el tamaño de las nanopartículas de oro fotodepositadas sobre el TiO_2 depende del tiempo de irradiación y de la fuente de luz. Un tiempo de irradiación muy prolongado y una alta intensidad en la fuente de luz, no solo incrementan la velocidad de fotodeposición y la carga de oro sobre TiO_2 , sino que también aumentan el tamaño de las partículas [84].

Diferentes autores, han intentado explicar el mecanismo que gobierna el crecimiento de los depósitos de oro sintetizados por el método de fotodeposición [72,85,86], una descripción de este mecanismo se presenta en la Figura 1.6.

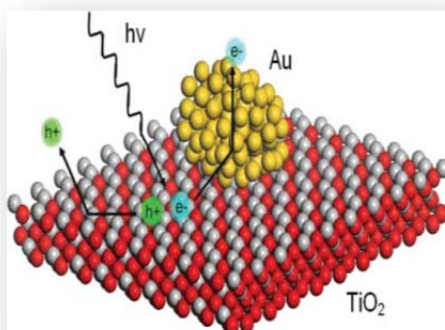


Figura 1.6. Mecanismo general para la deposición de oro sobre TiO_2 . Tomado de Kydd *et al.* [72].

Como se puede observar, por efecto de la iluminación, un número finito de partículas de oro nuclean sobre la superficie del TiO_2 , en los sitios de titanio deficientes de oxígeno y con alta densidad de electrones. A medida que el proceso continúa, los electrones fotogenerados comienzan a migrar desde el TiO_2 a las partículas de oro debido al equilibrio del nivel de Fermi [87]. Con el fin de mantener el potencial electroquímico, debe existir un flujo neto de electrones, por lo general desde el TiO_2 al oro. La donación de electrones a las partículas de oro incrementa efectivamente la

probabilidad de que las especies iónicas en medio acuoso, cercanas a la partícula de oro puedan depositarse. Lo anterior se lleva a cabo a través de la generación de un campo electrónico fuerte alrededor de las partículas de oro depositadas en la superficie. La magnitud de este efecto está relacionada con el grado de transferencia de carga entre el TiO_2 y los depósitos de metal.

Si se asume que los fotoelectrones en el TiO_2 tienen igual probabilidad de encontrar un sitio Ti^{2+} o un depósito de oro nanocrystalino (compuesto por varios cientos de átomos), entonces la probabilidad de que el electrón pueda localizarse en cualquiera de estos sitios particulares, estará determinada por la energía de enlace de estas estructuras. Jakob *et al.* [87] han reportado que la barrera de energía producida por la migración electrónica entre el oro y el TiO_2 es de -0.3 eV, con respecto a la banda de conducción del TiO_2 . En comparación Chen *et al.* [88], lograron elucidar que el nivel de energía de una especie Ti^{2+} deficiente en oxígeno es de -0.2 eV, con respecto a la banda de conducción del TiO_2 .

A diferencia del oro, la fotodeposición de iones de platino y paladio, da como resultado tamaños de depósito pequeños (<5 nm). La diferencia en el tamaño de partícula entre el oro y otros metales nobles, puede estar relacionada con el comportamiento de adsorción de los iones metálicos y los complejos de la solución en la superficie del soporte. Se ha reportado que mientras los iones de platino pueden interactuar fuertemente con los sitios de oxígeno superficiales en un TiO_2 (110) [89], bajo las mismas condiciones los iones de oro tienden a interactuar débilmente con especies de titanio reducidas. En el contexto del proceso de fotodeposición, estos resultados indican que el número de sitios de nucleación para los iones de platino, serán diferentes a los disponibles para la fotodeposición de oro y, por tanto, para el mismo contenido nominal de metal noble, se observará un mayor nivel de dispersión para el platino en comparación con el oro.

1.4.2.2 Fotodeposición de Pt sobre TiO_2

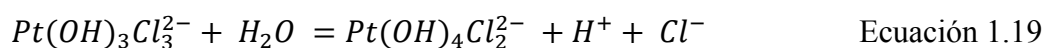
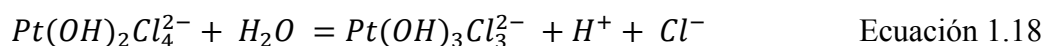
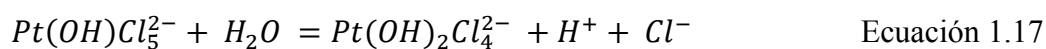
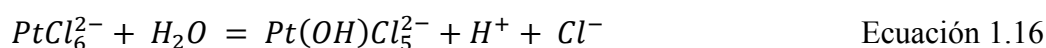
Desde que el naturalista español Antonio de Ulloa descubriera la importancia del platino en el año 1735, ha existido un gran interés científico en el estudio de las aplicaciones potenciales de este metal en diferentes áreas como: la electrónica (producción de unidades de disco duro en ordenadores, cables de fibra óptica y dispositivos de cristal líquido (LCD)); en medicina (fabricación de marcapasos y otras prótesis); en los vehículos se usan catalizadores de platino, paladio y rodio, para reducir

las emisiones de gases como hidrocarburos o monóxido de carbono, convirtiendo la mayor parte de estas emisiones en dióxido de carbono, nitrógeno y vapor de agua, que resultan menos nocivos.

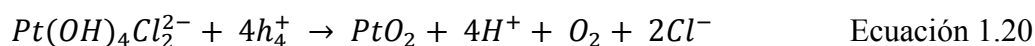
Las partículas de platino soportadas sobre óxidos metálicos son de gran utilidad en catálisis heterogénea, siendo usadas principalmente en catálisis térmica (en reacciones de hidrogenación, deshidrogenación y oxidación); de igual manera presentan gran aplicabilidad en el campo de la fotocatalisis [34,90-92]. La fotodeposición es el método de platinización más empleado, el cual permite la obtención de partículas de platino altamente dispersas sobre la superficie del TiO₂ de manera sencilla [64,65,53]. En este método se lleva a cabo a través de fotoirradiación con luz UV de una suspensión que contiene TiO₂, Pt y un donador de electrones (alcoholes o ácidos carboxílicos).

Diferentes estudios han evidenciado que las propiedades de las partículas de Pt dependen de los componentes de la solución en la cual se realiza la fotodeposición [45,65,66,93,94]. Se ha reportado, por ejemplo que las condiciones de fotodeposición tienen una gran influencia sobre el estado químico del platino en los materiales preparados; así, el Pt fotodepositado sobre la superficie del TiO₂ puede existir como Pt^{IV}, Pt^{II}, y Pt⁰. Se ha encontrado que el principal efecto del tiempo de fotodeposición está relacionado con el cambio en el estado de oxidación de las especies de Pt [66].

En el proceso de fotodeposición de Pt sobre TiO₂ usando H₂PtCl₆ como precursor metálico, tiene lugar la hidrólisis de especies $PtCl_6^{2-}$ en solución acuosa [66,93-95]:



Esta hidrólisis depende del pH de la solución; así, cada especie $Pt(OH)_xCl_{6-x}^{2-x}$ ($x = 1-5$) puede presentar diferente reactividad para los electrones de la banda de conducción y los huecos de la banda de valencia. Por ejemplo, se ha reportado que las especies PtO₂, PtO (o Pt(OH)₂) se depositan en condiciones alcalinas a través de la reacción de los complejos de Pt hidrolizados con los electrones de la banda de valencia:



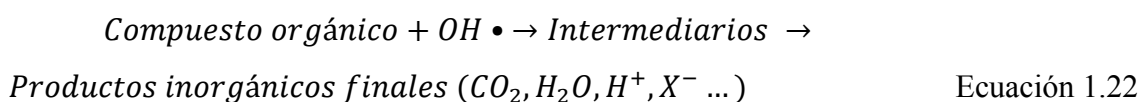
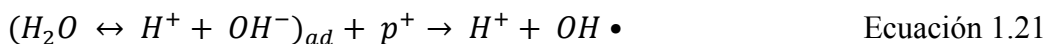
Las especies Pt^0 por su parte, se forman de manera preferencial bajo pH ácido y en presencia de donadores de electrones que previenen que los complejos de Pt reaccionen con los huecos de la banda de valencia [66,95]. El grado de hidrólisis de $PtCl_6^{2-}$ aumenta con el pH y la formación de óxidos de Pt se ve favorecida en condiciones básicas.

Cuando el Pt se fotodeposita sobre la superficie del TiO_2 , se desarrolla una barrera Schottky en la interface metal- TiO_2 ; como resultado del movimiento de los electrones desde la banda de conducción del TiO_2 al platino, los electrones quedan atrapados en la superficie de este metal. Atrapando estos electrones se inhibe la recombinación electron – hueco, lo que permite una separación de cargas más eficiente y por lo tanto el aumento de la fotoactividad del TiO_2 [17,65,66,96].

1.5 PRINCIPALES REACCIONES FOTOCATALÍTICAS SOBRE TiO_2

1.5.1. Reacciones de foto-oxidación total en fase líquida

Cuando las reacciones de foto-oxidación se llevan a cabo en presencia de agua, por lo general se logra una degradación total de los compuestos orgánicos. Este hecho se ha atribuido a la fotogeneración de especies de radicales OH^\bullet , los cuales se originan del agua a través de los grupos OH^- presentes en la superficie del TiO_2 [7,18].



Los radicales OH^\bullet son reconocidos como el segundo mejor agente oxidante después del flúor. Por lo tanto, la foto-oxidación es una alternativa muy promisoría para la descontaminación de efluentes acuosos.

1.5.1.1 Remoción de contaminantes orgánicos

La remoción de contaminantes orgánicos del agua constituye el principal campo de estudio de la fotocatalisis; en este contexto, se ha demostrado que esta tecnología es altamente efectiva en la eliminación de muchos contaminantes alifáticos y aromáticos, los cuales se pueden mineralizar totalmente en CO_2 y en aniones inorgánicos inocuos (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-); de igual forma, algunas moléculas más complejas como pesticidas o colorantes se pueden destruir totalmente. A continuación se describen algunos de los

procesos de degradación mencionados, los que se han utilizado como reacciones modelo en fase acuosa en el presente trabajo.

1.5.1.1.1 Foto-degradación de fenol

Los compuestos fenólicos se encuentran presentes en las aguas superficiales como resultado de la contaminación ambiental y de los procesos naturales de descomposición de la materia orgánica. El fenol es uno de los contaminantes industriales más importantes; las principales fuentes de contaminación con este compuesto provienen de la preparación de resinas fenólicas, colorantes, sustancias aromáticas, aceites lubricantes y disolventes. El fenol se emplea también como desinfectante industrial y en la industria farmacéutica se usa para la fabricación del ácido acetilsalicílico (aspirina) y se adiciona a enjuagues bucales, pastillas para el dolor de garganta y algunos anestésicos [26].

Respecto a su incidencia en el medio ambiente, se puede decir que el fenol es una sustancia nociva para los organismos acuáticos, pues les provoca efectos adversos de distinta magnitud en función de la concentración a la que se encuentren expuestos. Esta sustancia está clasificada como un Compuesto Orgánico Volátil (VOC) y puede contribuir potencialmente a la formación de ozono troposférico, el cual tiene un impacto negativo sobre los cultivos, la fauna y el hombre. Adicionalmente, el fenol se absorbe a través de la piel y en altas concentraciones puede resultar mutagénico [98,99].

El fenol puede ser foto-degradado sobre el TiO_2 produciendo como principales intermediarios de reacción la hidroquinona, el catecol, el resorcinol, el glicerol, el ácido hidroxiacético y/o la benzoquinona y la completa mineralización a CO_2 y H_2O [100]. En el mecanismo general de foto-degradación de fenol, se considera que la adsorción de este sustrato sobre la superficie del TiO_2 en su forma de anatasa, es la etapa determinante en el proceso de degradación. En este proceso, inicialmente los radicales $\text{OH}\cdot$ fotogenerados atacan el anillo fenil dando lugar a la formación de catecol, resorcinol e hidroquinona, posteriormente los anillos fenil de estos compuestos se rompen para originar ácidos orgánicos de cadena corta (ácido maleico, oxálico, acético, fórmico) y como etapa final se produce CO_2 . En la Figura 1.7 se representa el posible mecanismo de reacción que puede tener lugar durante la foto-degradación del fenol.

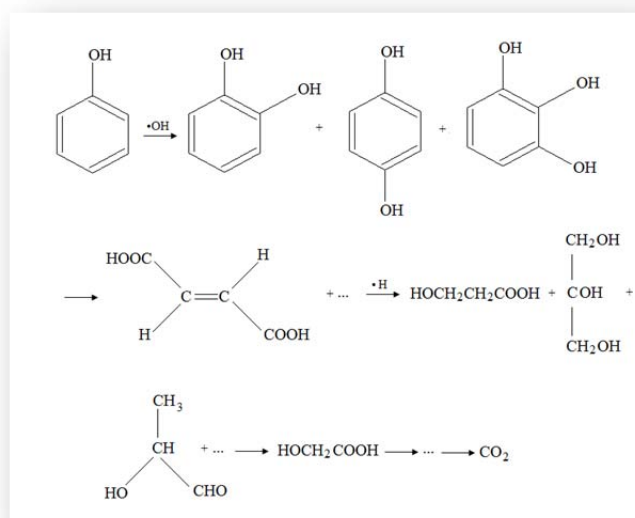


Figura 1.7. Mecanismo de la degradación fotocatalítica de fenol. Tomado de Guo *et al.* [100].

La foto-degradación de los compuestos orgánicos se da principalmente a través de su reacción con los radicales $\text{OH}\cdot$. La formación de los radicales $\text{OH}\cdot$ se puede resumir de la siguiente manera: bajo irradiación ultravioleta se forman los pares electrón-hueco en la superficie del TiO_2 , los cuales reaccionan con las moléculas de agua formando los radicales $\text{OH}\cdot$; durante este proceso las especies H^+ o $\text{H}\cdot$ reaccionan con el oxígeno para formar radicales $\text{HO}_2\cdot$, los cuales finalmente se convierten en radicales $\text{OH}\cdot$.

Adicionalmente, se ha reportado que las especies $H\cdot$ también pueden intervenir en el mecanismo de foto-degradación; estas especies se pueden formar a partir de la ruptura de enlaces O-H, C-H y C-O, por efecto de la irradiación UV. Esta ruptura se puede explicar teniendo en cuenta que en la región UV, la energía de longitud de onda de 253.7 nm corresponde a 472 KJ/mol, la cual es superior a la energía de los enlaces O-H (462.8 KJ/mol), C-H (413.0 KJ/mol) y C-O (357.7 KJ/mol [100]).

Las especies H^\bullet se pueden producir a través de tres rutas: (i) las moléculas de agua reaccionan con los huecos para producir OH^\bullet y H^+ ; las especies H^+ se combinan con los electrones del par e^-h^+ ; (ii) los radicales OH^\bullet atacan el anillo aromático del fenol, produciendo la ruptura de los enlaces $C-H$, el hidrógeno es sustituido por OH^\bullet y se forman las especies H^\bullet ; (iii) las especies H^\bullet se pueden producir también a través del rompimiento de los enlaces $O-H$ de las moléculas de agua o fenol, o de los enlaces $C-H$ en el fenol molecular.

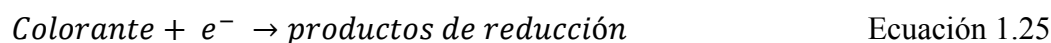
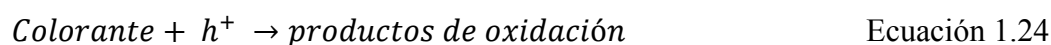
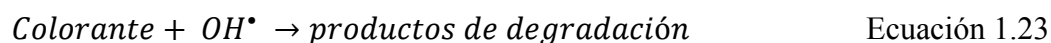
1.5.1.1.2 Foto-degradación de Naranja de metilo (MO)

Los tintes para textiles y otras materias colorantes industriales constituyen uno de los mayores grupos de compuestos orgánicos que representan un peligro cada vez mayor para el medio ambiente. La mitad de los colorantes utilizados en todo el mundo, son colorantes azoicos (es decir, que contienen un grupo $-N=N-$ azo en su estructura), algunos de estos son Rojo congo, Naranja G y Naranja de metilo entre otros [97]. Se tienen algunos indicios de que los colorantes y sus precursores pueden resultar carcinogénicos ya que estos dan lugar a la formación de aminas aromáticas [101,102]. Por lo anterior, los colorantes azoicos son el grupo de compuestos con mayor interés en su degradación usando fotocátalisis asistida por TiO_2 .

Cerca de 1-20% de la producción mundial total de colorantes se pierde durante el proceso de tintura y se libera en los efluentes textiles [103,104]. La liberación de colorantes en las aguas residuales constituye una fuente considerable de contaminación y eutrofización, también se pueden originar subproductos peligrosos a través de la oxidación, hidrólisis u otras reacciones químicas que tienen lugar en las aguas de desecho [106-107].

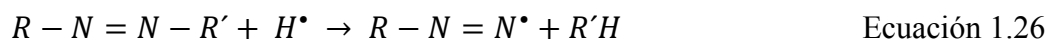
Para la remoción de los colorantes se han usado diferentes técnicas como adsorción sobre carbón activado, ósmosis inversa, coagulación a través de agentes químicos e intercambio iónico sobre resinas sintéticas adsorbentes, entre otras [103,108,109]. Estas técnicas no destruyen los colorantes, sino que transfieren los compuestos orgánicos desde el agua a otra fase, causando así una polución secundaria; adicionalmente se requiere la regeneración de los materiales adsorbentes y el post-tratamiento de los residuos sólidos, estos procedimientos pueden tener un costo bastante elevado [109]. Debido al alto grado de compuestos aromáticos presentes en las molécula de colorante y a la estabilidad de los colorantes modernos, los tratamientos biológicos convencionales no son efectivos para la decolorización y la degradación [110]. Es por lo anterior que la fotocátalisis heterogénea es una buena alternativa para resolver este problema de contaminación, ya que esta tecnología permite la destrucción total de un amplio rango de colorantes en fase acuosa de forma rápida y no selectiva. Adicionalmente el proceso fotocatalítico presenta algunas ventajas como: bajo costo cuando se usa la luz solar como fuente de irradiación, no hay transferencia de masa, se lleva a cabo en condiciones ambientales y puede llevar a la mineralización completa del carbono orgánico a CO_2 .

El mecanismo general del proceso fotocatalítico se ha descrito en las secciones precedentes, a continuación se resumirá brevemente relacionándolo con la oxidación de colorantes. Cuando una suspensión acuosa de TiO_2 se irradia con luz UV, se generan los pares electrón-hueco; los electrones fotogenerados pueden reducir el colorante o reaccionar con el O_2 adsorbido sobre la superficie del Ti(III) , reduciendo este a un anión denominado radical superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$. Los huecos fotogenerados pueden oxidar la molécula de colorante para formar especies R^+ , o reaccionar con grupos OH^- o H_2O oxidándolos a radicales OH^\bullet . Se ha reportado que estos radicales junto con otras especies altamente oxidantes como los radicales peróxido, son los responsables de la fotodescomposición de los colorantes sobre el TiO_2 . La reacción fotocatalítica se puede resumir en las siguientes ecuaciones:



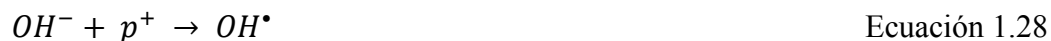
1.5.1.1.2.1 Productos finales de la foto-degradación de MO

En la foto-degradación colorantes azoicos como el naranja de metilo, el N_2 puede ser uno de los productos finales de reacción. La cantidad total de iones de nitrógeno presentes en solución al final de la reacción fotocatalítica, usualmente es menor que el valor estequiométrico, lo que indica que las especies que contienen nitrógeno permanecen adsorbidas en la superficie del fotocatalizador, o de manera más probable podrían producirse cantidades significativas de N_2 y/o NH_3 que son transferidas a la fase gas [97,111,112]. En el enlace azo cada átomo de nitrógeno presenta un estado de oxidación +1, el cual favorece la formación de dinitrógeno gaseoso a través de las reacciones que se representan en las ecuaciones 1.26 y 1.27. Este mecanismo constituye una reacción de descontaminación ideal ya que involucra la formación de N_2 inocuo [113].



En diferentes estudios se ha detectado la formación estequiométrica de $\text{SO}_4^=$ como etapa final de la fotoreacción cuando están presentes intermediarios orgánicos, así

los colorantes que contienen átomos de azufre son mineralizados en iones sulfato [114]; [114,115]. El mecanismo de liberación de SO_4^{2-} se puede dar a través del ataque inicial de un radical OH^\bullet fotoinducido, así:



El ataque del grupo sulfonato podría estar favorecido si la molécula de colorante se encuentra adsorbida con su grupo SO_3^- orientado a la superficie del TiO_2 [97]. El átomo de hidrógeno generado puede reaccionar con otros radicales o con los grupos amino.

Por otra parte, las especies cercanas al enlace azo ($C-N=N-$) son atacados de manera preferencial durante el proceso de foto-degradación de los colorantes azoicos, siendo la destrucción de los enlaces $C-N=$ y $-N=N-$ la que lleva a la decoloración de estos compuestos [116].

Adicionalmente, la foto-degradación de colorantes puede dar lugar a la formación de productos intermediarios como aminas aromáticas, compuestos fenólicos [117] y algunos ácidos orgánicos (ácido fórmico, ácido acético, oxálico, glioxílico y malónico). La formación de estos ácidos corresponde a la apertura del anillo aromático y del naftaleno, lo que puede continuar con etapas secuenciales de oxidación, las cuales llevan a la producción progresiva de ácidos de bajo peso molecular y CO_2 . La formation de CO_2 se puede producir a través de la decarboxilación de los ácidos carboxílicos de acuerdo con la reacción de “photo-Kolbe” [118]:



En la Figura 1.8 se presenta el mecanismo propuesto para la foto-degradación de naranja de metilo sobre TiO_2 .

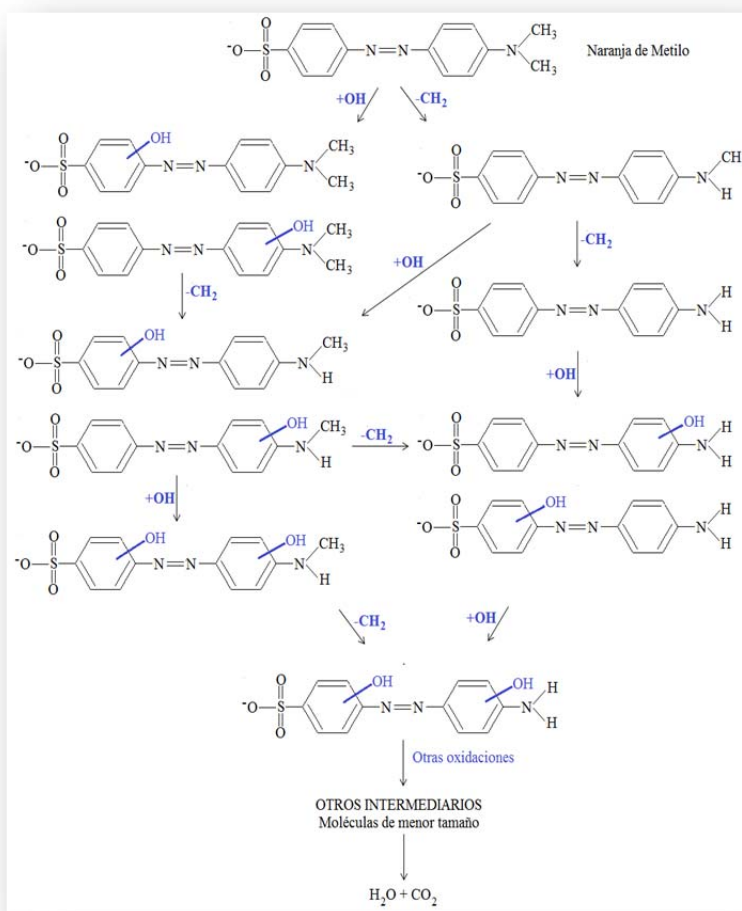


Figura 1.9. Mecanismo de degradación fotocatalítica de Naranja de metilo sobre TiO_2 . Adaptado de Y. He *et al.* [119].

En las reacciones de degradación fotocatalítica de colorantes, existe la posibilidad de generar fragmentos moleculares que pueden llegar a ser más tóxicos que los compuestos de partida, por lo tanto este debe ser un aspecto importante a considerar cuando se estudia la aplicación de la fotocatálisis para la limpieza de efluentes acuosos contaminados con colorantes [103]. Una mejor comprensión del proceso fotocatalítico y de las condiciones de operación puede contribuir a aumentar las oportunidades de aplicación de la fotocatálisis en la destrucción de contaminantes orgánicos.

1.5.2. Reacciones de foto-oxidación selectiva

Las foto-oxidaciones en fase gas usando aire como agente oxidante incluyen principalmente la oxidación de alcanos, alquenos y alcoholes en aldehídos y cetonas; sin embargo, se ha demostrado que algunos compuestos inorgánicos como CO en CO_2 y NH_3 en nitrógeno también se pueden oxidar por fotocatálisis.

Por otra parte, las foto-reacciones en fase líquida más ampliamente estudiadas son la oxidación de hidrocarburos líquidos (alcanos, alquenos, cicloalcanos y compuestos aromáticos) en aldehídos y cetonas, un ejemplo de este tipo de reacciones es la foto-oxidación de ciclohexano a ciclohexanona [7,120]. Adicionalmente, los alcoholes puros y líquidos se pueden foto-oxidar en sus aldehídos y cetonas correspondientes. Por lo general en las oxidaciones fotocatalíticas se observa una alta selectividad, lo cual se ha atribuido a la presencia de especies de oxígeno atómico neutras y fotoactivas [7]:



1.5.2.1 Foto-oxidación Selectiva de Etanol

La foto-oxidación parcial de etanol sobre TiO_2 es considerada como una alternativa interesante para la producción de acetaldehído. En esta reacción además de acetaldehído se pueden obtener algunos intermediarios como formaldehído, metanol, ácido fórmico y ácido acético [121,122]. Diferentes estudios han indicado que la modificación del TiO_2 por adición de metales nobles permite aumentar de manera considerable la selectividad hacia acetaldehído [123-125]. En la Figura 1.9 se muestran los posibles intermediarios que pueden formarse durante la reacción foto-oxidación parcial de etanol.

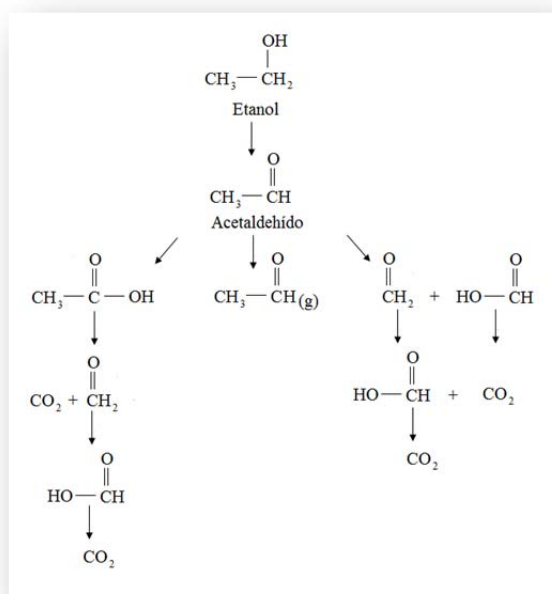
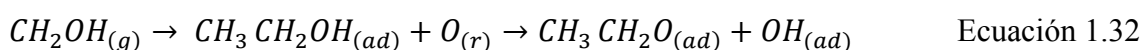


Figura 1.9. Posibles intermediarios de reacción en la foto-oxidación parcial de etanol.

Se ha reportado que la foto-oxidación de etanol se lleva a cabo a través de la descomposición de especies etoxi adsorbidas en la superficie del TiO_2 por acción de oxígeno y/o radicales superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$ e hidroxilo OH^\bullet generados durante la reacción fotocatalítica. A continuación se describe el mecanismo general de foto-oxidación de etanol sobre el TiO_2 [121,122,126-129]:

(i) Inicialmente las moléculas de etanol gaseoso (g) interaccionan en oscuridad con los sitios Ti–O en la superficie del TiO_2 , lo cual tiene lugar a través de la disociación del enlace O–H, para dar origen a especies etoxi adsorbidas (ad).



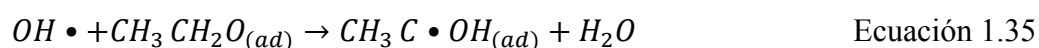
(ii) Cuando el TiO_2 es excitado con fotones UV, ocurre la transferencia de los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, dando lugar a la formación de los correspondientes huecos (h^+).



(iii) Los grupos OH adsorbidos reaccionan con los h^+ , formando radicales $\bullet\text{OH}$.



(iv) Los radicales OH^\bullet formados en la etapa anterior, reaccionan con las especies etoxi adsorbidas para producir radicales acetaldehído adsorbidos, los cuales pueden perder un e^- y desorberse.



(v) El acetaldehído puede ser oxidado a ácido acético, el cual a su vez se descompone a CO_2 .



1.5.2.2 Foto-Oxidación Selectiva de Ciclohexano

La oxidación de ciclohexano para formar ciclohexanona es una reacción significativamente importante, ya que la ciclohexanona presenta una gran aplicabilidad

industrial principalmente como disolvente y como reactivo en la producción de ácido adípico y de caprolactama, compuestos empleados en la fabricación de nylon-6,6 y nylon-6 respectivamente. La ciclohexanona también se usa en la fabricación de PVC y como pegamento para unir partes o trozos de PVC y nylon-6,6.

La producción industrial de ciclohexanona se lleva a cabo sobre catalizadores basados en cobalto, en presencia de oxígeno, a 150 °C y con alta presión [130]. Actualmente, la foto-oxidación selectiva de ciclohexano sobre TiO_2 se presenta como una ruta de reacción alternativa y bastante promisoría para la producción de esta cetona. Se ha observado que a través de este proceso es posible lograr una producción preferencial de ciclohexanona. En la Figura 1.10 se muestra el mecanismo de foto-oxidación de ciclohexano sobre TiO_2 propuesto por P. Du *et al.* [131].

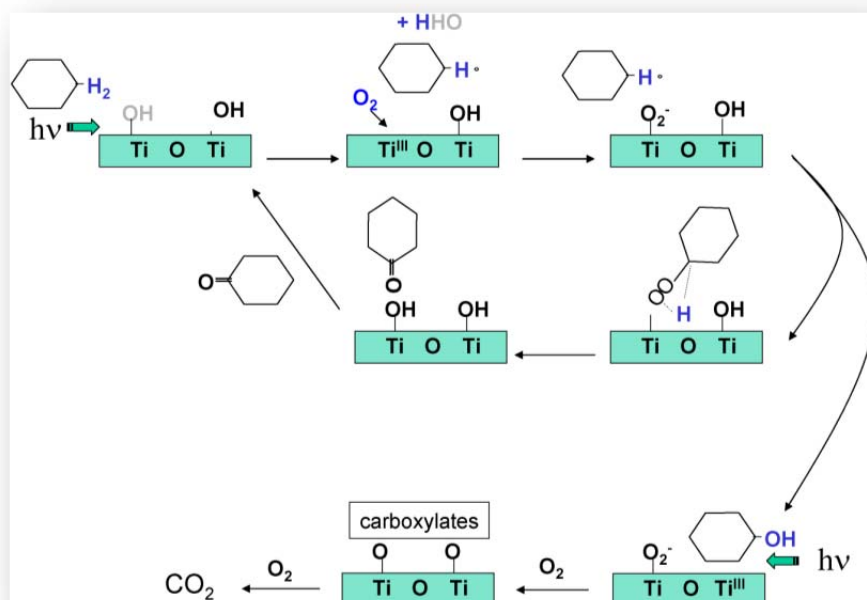


Figura 1.10. Mecanismo de foto-oxidación de ciclohexano sobre TiO_2 . Tomado de Du *et al.* [131].

Du *et al.* [131] han indicado que la composición y la textura química del TiO_2 , pueden afectar la actividad global de este óxido en la foto-oxidación de ciclohexano, ya que estos parámetros pueden dar origen a diferentes grados de hidroxilación superficial. Esto sugiere que los grupos OH están involucrados directamente en el paso de foto-oxidación de ciclohexano a ciclohexanol. El mecanismo de formación de la ciclohexanona propuesto por Du *et al.* indica la etapa inicial de la reacción involucra la

adsorción del ciclohexano y su activación bajo irradiación UV, seguida de una reacción entre los grupos hidroxilo y el ciclohexano, lo que produce agua y un radical ciclohexil adsorbido; a continuación ocurre la activación del oxígeno por acción de centros Ti(III), lo que da origen a especies O_2^- . La recombinación del radical ciclohexil y el anión superficial O_2^- da como resultado la formación de un peróxido intermediario, el cual se descompone a ciclohexanona; entre tanto tiene lugar la restauración del grupo OH de la superficie del catalizador. En cuanto a la vía de formación de ciclohexanol, es posible que esta se dé a través de oxidaciones consecutivas, por los aniones superóxido, lo que conduce formación de carboxilatos en la superficie y a la formación de CO_2 .

1.6 OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

El objetivo principal de la presente tesis doctoral fue estudiar y establecer los parámetros de fotodeposición de metales nobles sobre TiO_2 sulfatado que permiten controlar de manera eficiente la nanoestructura y la dispersión de las partículas metálicas, a fin de obtener sistemas fotocatalíticos M- TiO_2 con propiedades altamente mejoradas.

Para alcanzar este objetivo principal se plantearon una serie de objetivos parciales, los cuales se presentan a continuación:

- Sintetizar fotocatalizadores Pt- TiO_2 y Au- TiO_2 activos y eficientes a través de la modificación sistemática de parámetros de fotodeposición como: contenido de metal, intensidad de la luz incidente y tiempo de irradiación.
- Estudiar la influencia de los parámetros de síntesis sobre las propiedades físico-químicas de los materiales obtenidos, a través de una caracterización exhaustiva de los mismos usando un amplio número de técnicas de análisis.
- Evaluar el comportamiento fotocatalítico de los sistemas M- TiO_2 en reacciones de degradación de contaminantes orgánicos en fase líquida (fenol y naranja de metilo) y fase gas (ciclohexano).

- Evaluar el comportamiento fotocatalítico de los sistemas M-TiO₂ en reacciones de síntesis orgánica orientadas a la producción de compuestos de química fina: foto-oxidación parcial de etanol a acetaldehído y foto-oxidación parcial de ciclohexano a ciclohexanona.
- Establecer los parámetros de preparación que permiten obtener sistemas fotocatalíticos M-TiO₂ con las propiedades fisicoquímicas adecuadas y específicas para cada reacción de foto-oxidación evaluada.
- Estudiar las características de adsorción de los diferentes sustratos analizados y su afinidad con la superficie de los sistemas M-TiO₂, y estudiar la influencia de la adsorción de dichos sustratos sobre la actividad fotocatalítica de estos sistemas.

REFERENCIAS

- [1] J.W. Verhoven. Glossary of terms used in photochemistry. *Pure and Applied Chemistry*. 68 (1996) 2223–2286.
- [2] I. Fechete, Y. Wang, J. C. Védrine. The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*. 189 (2012) 2–27.
- [3] C.F. Doodeve, J.A. Kitchner. The mechanism of photosensitisation by solids. *Transactions of the Faraday Society*. 34 (1938) 902–908.
- [4] A. Fujishima, K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 238 (1972) 37–38.
- [5] A. Fujishima, X. Zhang. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*. 9 (2006) 750–760.
- [6] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima. TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*. 44 (12) (2005) 8269–8285.
- [7] J.-M. Herrmann. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Topics in Catalysis*. 34 (2005) 49–65.
- [8] C.D. Lindstrom, X.-Y. Zhu. Photoinduced electron transfer at molecule-metal interfaces. *Chemical Reviews*. 106 (2006) 4281–4300.
- [9] H. D. Müller, F. Steinbach. Decomposition of isopropyl alcohol photosensitized by zinc oxide. *Nature*. 225 (1970) 728–729.

- [10] W. Doerfler, K. Hauffe. Heterogeneous Photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces. *Journal of Catalysis*. 3 (1964) 156–170.
- [11] S.G. Kumar, L. G. Devi. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/Visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. *The Journal of Physical Chemistry A*. 115 (2011) 13211–13241.
- [12] P. Anastas, N. Eghbali. *Green chemistry: Principles and practice*. Chemical Society Reviews. 39 (2010) 301–312.
- [13] D. Ravelli, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini. Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry. *Chemical Society Reviews*. 38 (2009) 1999–2011.
- [14] S. Protti, M. Fagnoni. The sunny side of chemistry: green synthesis by solar light. *Photochemical & Photobiological Sciences*. 8 (2009) 1499–1516.
- [15] J.M. Herrmann. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 216 (2010) 85–93.
- [16] D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), *Photocatalytic purification of water and air*. Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [17] S.-K. Lee, A. Mills. Platinum and palladium in semiconductor photocatalytic systems. *Platinum Metal Reviews*. 47 (2003) 61–72.
- [18] J.M. Herrmann. Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems. *Catalysis Today*. 24 (1995) 157–164.
- [19] M. Toebe, J. Dillen, K. Jong. Synthesis of supported palladium catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 171 (2001) 75–98.
- [20] H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, J. Ye. Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges. *Advanced Materials*. 24 (2012) 229–251.
- [21] D. Robert, S. Malato. Solar photocatalysis: A clean process for water detoxification. *The Science of the Total Environment*. 291 (2002) 85–97.
- [22] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*. 32 (2004) 33–177.
- [23] N. Serpone. Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 38 (1995) 369–379.
- [24] W.Y. Teoh, J. A. Scott, R. Amal. Progress in heterogeneous photocatalysis: From classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 3 (2012) 629–639.

- [25] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, D. W. Bahnemann. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*. 95 (1995) 69–96.
- [26] S. Ahmed, M.G. Rasul, W. N. Martens, R. Brown , M.A. Hashib. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination*. 261 (2010) 3–18.
- [27] U.I. Gaya, A.H. Abdullah. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 9 (2008) 1–12.
- [28] P.V. Kamat. TiO₂ Nanostructures: Recent Physical Chemistry Advances. *The Journal of Physical Chemistry C*. 116 (2012) 11849–11851.
- [29] M. Fernandez-García, A. Martínez-Arias, J.C. Hanson, J.A. Rodriguez. Nanostructured oxides in chemistry: Characterization and properties. *Chemical Reviews*. 104 (2004) 4063–4104.
- [30] T.L. Thompson, J.T. Yates Jr. Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ - New photochemical processes. *Chemical Reviews*. 106 (2006) 4428–4453.
- [31] D. Friedmann, C. Mendive, D. Bahnemann. TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*. 99 (2010) 398–406.
- [32] A. Sclafani, L. Palmisano, M. Schiavello. Influence of the preparation methods of TiO₂, on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion. *The Journal of Physical Chemistry*. 94 (1990) 829–832.
- [33] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*. 32 (2004) 33–177.
- [34] S. Malato, P. Fernández-Ibañez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*. 147 (2009) 1–59.
- [35] R.I. Bickley, T. González-Carreño, J.S. Leeds, L. Palmisano, R.J.D. Tilley. A Structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry*. 92 (1991) 178–190.
- [36] A. Mills, S. L. Hunte. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108 (1997) 1–35.
- [37] S. Sivakumar, P. K. Pillai, P. Mukundan, K.G.K. Warriar. Sol–gel synthesis of nanosized anatase from titanyl sulfate. *Materials Letters* 57 (2002) 330–335.

- [38] S. S. Watson, D. Beydoun, J.A. Scott, R. Amal. The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles. *Chemical Engineering Journal*. 95 (2003) 213–220.
- [39] L. L. Hench, J. K. West. The Sol-gel process. *Chemical Reviews*. 90 (1990) 33–72.
- [40] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*. 293 (2001) 269–271.
- [41] S. In, A. Orlov, R. Berg, F. Garcia, S. Pedrosa-Jimenez, M. S. Tikhov, D. S. Wright, R. M. Lambert. effective visible light-activated B-doped and B,N-codoped TiO₂ photocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*. 129 (2007) 13790–13791.
- [42] V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, A. Eliyas, L. Petrov. Photocatalytic properties of TiO₂ modified with platinum and silver nanoparticles in the degradation of oxalic acid in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*. 63 (2006) 266–271.
- [43] B. Llano, G. Restrepo, J.M. Marín, J.A. Navío, M.C. Hidalgo. Characterisation and photocatalytic properties of titania–silica mixed oxides doped with Ag and Pt. *Applied Catalysis A: General*. 387 (2010) 135–140.
- [44] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón. Effect of sulfate pretreatment on gold-modified TiO₂ for photocatalytic applications. *Journal of Physical Chemistry C*. 113 (2009) 12840–12847.
- [45] A.V. Vorontsov, V.P. Dubovitskaya. Selectivity of photocatalytic oxidation of gaseous ethanol over pure and modified TiO₂. *Journal of Catalysis*. 221 (2004) 102–109.
- [46] J.J. Murcia, J.A. Navío, M.C. Hidalgo. Insights towards the influence of Pt features on the photocatalytic activity improvement of TiO₂ by platinisation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 126 (2012) 76–85.
- [47] M.C. Hidalgo, J.J. Murcia, J.A. Navío, G. Colón. Photodeposition of gold on titanium dioxide for photocatalytic phenol oxidation. *Applied Catalysis A: General*. 397 (2011) 112–120.
- [48] C. Minero, G. Mariella, V. Maurino, E. Pelizzetti. Photocatalytic Transformation of Organic Compounds in the Presence of Inorganic Anions. 1. Hydroxyl-mediated and direct electron-transfer reactions of phenol on a titanium dioxide-fluoride system. *Langmuir*. 16 (2000) 2632–2641.

- [49] J. Yu, W. Wang, B. Cheng, B-L. Su. Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO_2 powders by hydrothermal surface fluorination treatment. *The Journal of Physical Chemistry C*. 113 (2009) 6743–6750.
- [50] D.S. Muggli, L. Ding. Photocatalytic performance of sulfated TiO_2 and Degussa P-25 TiO_2 during oxidation of organics. *Applied Catalysis B: Environmental*. 32 (2001) 181–194.
- [51] K. Arata. Preparation of superacids by metal oxides for reactions of butanes and pentanes. *Applied Catalysis A: General*. 146 (1996) 3–32.
- [52] G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Navío. Photocatalytic behaviour of sulphated TiO_2 for phenol degradation. *Applied Catalysis B: Environmental* 45 (2003) 39–50.
- [53] G. Colón, M.C. Hidalgo, G. Munuera, I. Ferino, M.G. Cutrufello, J.A. Navío. Structural and surface approach to the enhanced photocatalytic activity of sulfated TiO_2 photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 63 (2006) 45–59.
- [54] G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, A. Kubacka, M. Fernández-García. Influence of sulfur on the structural, surface properties and photocatalytic activity of sulfated TiO_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*. 90 (2009) 633–641.
- [55] X. Yang, F. C. Jentoft, R. E. Jentoft, F. Girgsdies, T. Ressler. Sulfated zirconia with ordered mesopores as an active catalyst for n-butane isomerization. *Catalysis Letters*. 81(1-2) (2002) 25–31.
- [56] M. Maicu. Estudio de la actividad fotocatalítica de sistemas basados en TiO_2 , sulfatado y no sulfatado, y modificado con Pt, Au y Pd. Tesis doctoral 2010.
- [57] M.I. Litter. Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*. 23 (1999) 89–114.
- [58] M. Harada, H. Einaga. Photochemical deposition of platinum on TiO_2 by using poly(vinyl alcohol) as an electron donor and a protecting polymer. *Catalysis Communications*. 5 (2004) 63–67.
- [59] E.A. Kozlova, T. P. Lyubina, M.A. Nasalevich, A. V. Vorontsov, A. V. Miller, V.V. Kaichev, V.N. Parmon. Influence of the method of platinum deposition on activity and stability of Pt/ TiO_2 photocatalysts in the photocatalytic oxidation of dimethyl methylphosphonate. *Catalysis Communications*. 12 (2011) 597–601.
- [60] P. Sangeetha, L-H. Chang, Y-W. Chen. Preferential oxidation of CO in H_2 stream on Au/ TiO_2 catalysts: effect of preparation method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 48 (2009) 5666–5670.

- [61] S.C. Chan, M. A. Barteau. Physico-chemical effects on the scale-up of Ag photodeposition on TiO₂ nanoparticles. *Topics in Catalysis*. 54 (2011) 378–389.
- [62] P.V. Kamat. Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*. 106 (2002) 7729–7744.
- [63] V. Subramanian, E. Wolf, P.V. Kamat. Catalysis with TiO₂/gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the fermi level equilibration. *Journal of the American Chemical Society*. 126 (2004) 4943–4950.
- [64] J.C. Crittenden, J. Liu, D.W. Hand, D.L. Perram. Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water. *Water Research*. 31 (3) (1997) 429–438.
- [65] U. Siemon, D. Bahnemann, J.J. Testa, D. Rodríguez, M.I. Litter, N. Bruno. Heterogeneous photocatalytic reactions comparing TiO₂ and Pt/TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148 (2002) 247–255.
- [66] J. Lee, W. Choi. Photocatalytic Reactivity of Surface Platinized TiO₂: Substrate specificity and the effect of Pt oxidation state. *Journal of Physical Chemistry B*. 109 (2005) 7399–7406.
- [67] K.J. Savage, M.M. Hawkeye¹, R. Esteban, A.G. Borisov, J. Aizpurua, J.J. Baumberg. Revealing the quantum regime in tunnelling plasmonics. *Nature*. 491 (2012) 574–577.
- [68] J. Oliver-Meseguer, J.R. Cabrero-Antonino, I. Domínguez, A. Leyva-Pérez, A. Corma. Small gold clusters formed in solution give reaction turnover numbers of 107 at room temperature. *Science*. 338 (2012) 1452–1455.
- [69] C.H. Christensen, J.K. Nørskov. Green Gold Catalysis. *Science*. 327 (2010) 278–279.
- [70] A. Primo, A. Corma, H. García. Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 13 (2011) 886–910.
- [71] M. Haruta. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today*. 36 (1997) 153–166.
- [72] R. Kydd, K. Chiang, J. Scott and R. Amal. Low energy photosynthesis of gold-titania catalysts. *Photochemical & Photobiological Sciences*. 6 (2007) 829–832.
- [73] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C. *Chemistry Letters*. 16 (1987) 405–408.

- [74] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Lijima. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of Catalysis*. 115 (1989) 301–309.
- [75] G.C. Bond, P.A. Sermon, G. Webb, D.A. Buchanan, P. B. Wells. Hydrogenation over supported gold catalysts. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. (1973) 444–445.
- [76] G. C Bond. Gold: A Relatively New Catalyst. *Gold Bulletin* 34(4) (2001) 117–119.
- [77] M.S. Chen, D.W. Goodman. Structure–activity relationships in supported Au catalysts. *Catalysis Today*. 111 (2006) 22–33.
- [78] U. Diebold. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*. 48 (2003) 53–229.
- [79] P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides. Effect of morphological characteristics of TiO₂-supported noble metal catalysts on their activity for the water–gas shift reaction. *Journal of Catalysis*. 225 (2004) 327–336.
- [80] M. Murdoch, G. I. N. Waterhouse, M.A. Nadeem, J.B. Metson, M.A. Keane, R.F. Howe, J. Llorca, H. Idriss. The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO₂ nanoparticles. *Nature Chemistry*. 3 (2011) 489–492.
- [81] F. Moreau, G.C. Bond, A.O. Taylor. Gold on titania catalysts for the oxidation of carbon monoxide: control of pH during preparation with various gold contents. *Journal of Catalysis*. 231 (2005) 105–114.
- [82] R. Kydd, J. Scott, W.Y. Teoh, K. Chiang, R. Amal. Understanding photocatalytic metallization of preadsorbed ionic gold on titania, ceria, and zirconia. *Langmuir* 26 (2009) 2099–2106.
- [83] Y. Yang, P. Sangeetha, Y. Chen. Au/TiO₂ catalysts prepared by photo-deposition method for selective CO oxidation in H₂ stream. *International Journal of Hydrogen energy*. 34 (2009) 8912–8920.
- [84] L. Chang, Y. Yeh, Y. Chen. Preferential oxidation of CO in hydrogen stream over nano-gold catalysts prepared by photodeposition method. *International Journal of Hydrogen energy*. 33 (2008) 1965–1974.
- [85] H. Tada, F. Suzuki, S. Ito, T. Akita, K. Tanaka, T. Kawahara, H. Kobayashi. Au-Core/Pt-Shell bimetallic cluster-loaded TiO₂. 1. Adsorption of Organosulfur Compound. *The Journal of Physical Chemistry B*. 106 (2002) 8714–8720.

- [86] A. Fernandez, A. Caballero, A. R. Gonzalez-Elipe, J. M. Herrmann, H. Dexpert, F. Villain. In situ EXAFS study of the photocatalytic reduction and deposition of gold on colloidal titania. *The Journal of Physical Chemistry*. 99(10) (1995) 3303–3309.
- [87] M. Jakob, H. Levanon, P. V. Kamat. Charge distribution between UV-irradiated TiO₂ and gold nanoparticles: Determination of shift in the fermi level. *Nano Letters*. 3 (2003) 353–358.
- [88] J. Chen, L. B. Lin, F. Q. Jing. Theoretical study of F-type color center in rutile TiO₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 62 (2001) 1257–1262.
- [89] H. Iddir, S. Ogut, N. Browning, M. Disko. Adsorption and diffusion of Pt and Au on the stoichiometric and reduced TiO₂ rutile (110) surfaces. *Physical Review B*. 72 (8), (2005) 081407.
- [90] Platinum Metals Review, Johnson Matthey Plc, UK. Vol. 55 No. 3 (2011).
- [91] S. Crabtree, P. Ellis. Catalyst preparation for the 21st century. *Platinum Metals Review*. 54 (3) (2010) 162–165.
- [92] F. Denny, J. Scott, K. Chiang, W.Y.Teoh, R. Amal. Insight towards the role of platinum in the photocatalytic mineralisation of organic compounds. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 263 (2007) 93–102.
- [93] Z. Jin, Z. Chen, Q. Li, C. Xi, X. Zheng. On the conditions and mechanism of PtO₂, formation in the photoinduced conversion of H₂PtCl₆. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 81 (1994) 177–182.
- [94] C. Xi, Z. Chen, Q. Li, Z. Jin. Effects of H⁺, Cl⁻ and CH₃COOH on the photocatalytic conversion of PtCl₆²⁻ in aqueous TiO₂ dispersion. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 87 (1995) 249–255.
- [95] F. Zhang, J. Chen, X. Zhang, W. Gao, R. Jin, N. Guan, Y. Li. Synthesis of titania-supported platinum catalyst: The effect of pH on morphology control and valence state during photodeposition. *Langmuir*. 20 (2004) 9329–9334.
- [96] R. Memming. *Semiconductor electrochemistry*, Wiley–VCH, Germany, (2001) 24–36.
- [97] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M. Herrmann. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental*. 39 (2002) 75–90.
- [98] N. Calace, E. Nardi, B.M. Petronio, M. Pietroletti. Adsorption of phenols by papermill sludges. *Environmental Pollution*. 118 (2002) 315–319.

- [99] Toxicological profile for phenol. U.S. Department of health and human services public health service. Agency for toxic substances and disease registry. 2008. Disponible online en: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=148&tid=27>.
- [100] Z.Guo, R. Ma, G. Li. Degradation of phenol by nanomaterials TiO₂ in wastewater. Chemical Engineering Journal. 119 (2006) 55–59.
- [101] X.Z. Li, M. Zang. Decolorization and biodegradability of dyeing wastewater treated by a TiO₂-sensitized photooxidation process. Water Science and Technology. 34 (9) (1996) 49–55.
- [102] C. Gomes da Silva, J.L. Faria. Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 155 (2003) 133–143.
- [103] I. K. Konstantinou, T.A. Albanis. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review. Applied Catalysis B: Environmental. 49 (2004) 1–14.
- [104] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M. Hermann. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. Applied Catalysis B: Environmental 31 (2001) 145–157.
- [105] A. Bianco-Prevot, C. Baiocchi, M.C. Brussino, E. Pramauro, P. Savarino, V. Augugliaro, G. Marci, L. Palmisano. Photocatalytic degradation of acid blue 80 in aqueous solutions containing TiO₂ suspensions. Environmental Science and Technology. 35 (2001) 971–976.
- [106] B. Neppolian, H.C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan. Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4. Chemosphere 46 (2002) 1173–1181.
- [107] M. Saquib, M. Muneer. TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. Dyes Pigments. 56 (2003) 37–49.
- [108] V. Meshko, L. Markovska, M. Mincheva, A.E. Rodrigues. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. Water Research. 35 (2001) 3357–3366.
- [109] C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt. Photooxidation of the phenylazonaphthol A20 on TiO₂ kinetic and mechanistic investigations. Chemosphere. 45 (2001) 997–1005.

- [110] I. Arslan, I.A. Balcioglou. Degradation of commercial reactive dye stuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: A comparative study. *Dyes Pigments*. 43 (1999) 95–108.
- [111] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 77 (2003) 65–82.
- [112] M. Styliadi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 40 (2003) 271–286.
- [113] K. Tanaka, K. Padermpole, T. Hisanaga. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water Research*. 34 (2000) 327–333.
- [114] V. Augugliaro, C. Baiocchi, A. Bianco-Prevot, E. Garcia-Lopez, V. Loddo, S. Malato, G. Marci, L. Palmisano, M. Pazzi, E. Pramauro. Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO₂ under solar irradiation. *Chemosphere* 49 (2002) 1223–1230.
- [115] C.M. So, M.Y. Cheng, J.C. Yu, P.K. Wong. Degradation of azo dye procion red MX-5B by photocatalytic oxidation. *Chemosphere* 46 (2002) 905–912.
- [116] F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone. TiO₂-assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* 15 (1998) 147–156.
- [117] K. Tanaka, K. Padermpole, T. Hisanaga. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water Research*. 34 (2000) 327–333.
- [118] M. Vauthier, C. Guillard, J.M. Hermann. Photocatalytic degradation of dyes in water: Case study of indigo and of indigo carmine. *Journal of Catalysis*. 201 (2001) 46–59.
- [119] Y. He, F. Grieser, M. Ashokkumar. The mechanism of sonophotocatalytic degradation of methyl orange and its products in aqueous solutions. *Ultrasonics Sonochemistry*. 18 (2011) 974–980.
- [120] J.T. Carneiro, C.C. Yang, J.A. Moma, J.A. Moulijn, G. Mul. How Gold deposition affects anatase performance in the photo-catalytic oxidation of cyclohexane. *Catalysis Letters*. 129 (2009) 12–19.
- [121] D.S. Muggli, J.L. Falconer. Identification of adsorbed species during steady-state photocatalytic oxidation of ethanol on TiO₂. *Journal of Catalysis*. 175 (1998) 213–219.

- [122] T. Reztsova, C.-H. Chang, J. Koresh, H. Idriss. Dark- and photoreactions of ethanol and acetaldehyde over TiO_2 /carbon molecular sieve fibers. *Journal of Catalysis*. 185 (1999) 223–235.
- [123] J.J. Murcia, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, V. Vaiano, P. Ciambelli, D. Sannino. Ethanol partial photooxidation on Pt/TiO_2 catalysts as green route for acetaldehyde synthesis. *Catalysis Today* 196 (2012) 101– 109.
- [124] J. J. Murcia, M. C. Hidalgo, J. A. Navío, V. Vaiano, P. Ciambelli, D. Sannino. Photocatalytic ethanol oxidative dehydrogenation over Pt/TiO_2 : Effect of the addition of blue phosphors. *International Journal of Photoenergy* Volume 2012, Article ID 687262, 9 pages doi:10.1155/2012/687262.
- [125] P. Korovchenko, C. Donze, P. Gallezot, M. Besson. Oxidation of primary alcohols with air on carbon-supported platinum catalysts for the synthesis of aldehydes or acids. *Catalysis Today*. 121 (2007) 13–21.
- [126] I. Carrizosa, G. Munuera. Study of the interaction of aliphatic alcohols with TiO_2 , I. Decomposition of ethanol, 2-propanol, and tert-butanol on anatase. *Journal of Catalysis*. 49 (1977) 174–188.
- [127] I. Carrizosa, G. Munuera. Study of the interaction of aliphatic alcohols with TiO_2 , II. On the Mechanism of Alcohol Dehydration on Anatase. *Journal of Catalysis* 49 (1977) 189–200.
- [128] P. Ciambelli, D. Sannino, V. Palma, V. Vaiano, R.S. Mazzei. Intensification of gas-phase photooxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde by using phosphors as light carriers. *Photochemical & Photobiological Sciences*. 10 (2011) 414–418.
- [129] P. Ciambelli, D. Sannino, V. Palma, V. Vaiano, R.S. Mazzei. A step forwards in ethanol selective photo-oxidation. *Photochemical & Photobiological Sciences*. 8 (2009) 699–704.
- [130] D.D. Davis, D.R. Kemp (1991) in: J.I. Kroschwitz, M. Howe-Grant(Eds.), *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 1, Wiley, New York, p. 46.
- [131] P. Du, J.A. Moulijn, G. Mul. Selective photo(catalytic)-oxidation of cyclohexane: Effect of wavelength and TiO_2 structure on product yields. *Journal of Catalysis*. 238 (2006) 342–352.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la metodología general utilizada para las síntesis de los materiales fotocatalíticos y las técnicas de caracterización fisicoquímica empleadas para el estudio de estos materiales y finalmente se describen los métodos de análisis de los compuestos orgánicos y los reactores usados para las medidas de la actividad fotocatalítica de los diferentes materiales preparados.

2.1 SÍNTESIS DE MATERIALES

El trabajo de investigación desarrollado en la presente tesis doctoral incluyó la síntesis y evaluación de diferentes fotocatalizadores, el dióxido de titanio preparado por Sol-gel y los materiales obtenidos por fotodeposición de Pt y Au sobre el TiO₂. Se estudió la influencia de los parámetros de fotodeposición sobre la optimización de las propiedades fotocatalíticas del TiO₂ y en la presente memoria se incluyen los resultados derivados de la modificación sistemática de parámetros como tiempo de iluminación, intensidad de la fuente de luz incidente y contenido de metal.

2.1.1 TiO₂

La preparación del dióxido de titanio se llevó a cabo a través de la hidrólisis controlada de tetraisopropóxido de titanio (TTiP) (Aldrich, 97%) en disolución de isopropanol (1.6 M), adicionando agua destilada en relación isopropanol/agua 1:1. El precipitado generado se recuperó por filtración y se secó a 110 °C durante 12 horas.

El polvo obtenido mediante el procedimiento descrito, se sometió a un proceso de sulfatación por inmersión del mismo en una solución de ácido sulfúrico de concentración 1 M; esta suspensión se mantuvo en agitación constante durante 1 hora. El material seco se calcinó a una temperatura de 650 °C por 2 horas.

Es importante mencionar que estudios previos realizados por nuestro Grupo de Investigación han demostrado que el pre-tratamiento con ácido sulfúrico tiene un efecto positivo sobre las propiedades del TiO₂ obtenido por Sol-gel. Por una parte, este pre-

tratamiento estabiliza la fase anatasa y protege el área superficial del TiO_2 , evitando la sinterización de las partículas cuando este óxido se somete a altas temperaturas de calcinación [1,2]. Se ha reportado también que la calcinación a 650 °C promueve la creación de un gran número de vacantes de oxígeno, las cuales se consideran centros de adsorción preferencial de algunos metales como el platino [3].

2.1.2 Sistemas fotocatalíticos $M\text{-TiO}_2$ ($M = \text{Pt}, \text{Au}$)

2.1.2.1 Fotocatalizadores Pt-TiO_2

Estos fotocatalizadores se prepararon por fotodeposición de platino sobre el TiO_2 sulfatado; se usó ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6 , Aldrich 99.9%) como precursor metálico. Para ello se prepararon suspensiones de TiO_2 en agua destilada (5g/L) adicionando isopropanol (concentración final 0.3 M), el cual actúa como donador de electrones y la cantidad apropiada de precursor metálico para obtener una concentración de metal de 0.5, 1 o 2 wt.% respecto del peso total de TiO_2 en el catalizador final. El pH final de estas suspensiones fue 3.

La fotodeposición del platino se llevó a cabo por iluminación de las suspensiones bajo flujo continuo de N_2 , a fin de asegurar una atmósfera reductora y evitar la reoxidación del metal. Como fuente de luz incidente se utilizó una lámpara Osram Ultra-Vitalux (300 W) con un espectro de radiación similar al de la luz solar y una línea de emisión principal en el rango UVA a 365 nm. En el presente trabajo de investigación se analizaron dos intensidades de luz: 60 y 140 W/m^2 . Para medir la intensidad de la luz incidente se usó un fotómetro UVA, PMA 2200 (Solar Light Co.).

Por otra parte, a fin de establecer el efecto del tiempo de fotodeposición sobre las propiedades fotocatalíticas de los materiales sintetizados, se prepararon series de muestras obtenidas por iluminación de las suspensiones durante 15, 30, 60, 120 y 240 min. Después de la fotodeposición los polvos se recuperaron por filtración y se secaron a 110 °C durante 12 horas.

2.1.2.2 Fotocatalizadores Au-TiO_2

La fotodeposición de oro se llevó a cabo usando la misma metodología propuesta para el platino que se describió en la sección anterior. En este caso, se usó ácido cloro áurico (III) trihidratado (HAuCl_4 , Aldrich 99.9%) como precursor metálico.

Para la preparación de los catalizadores Au-TiO₂ las intensidades de la fuente de luz incidente estudiadas fueron 0.15 W/m² y 140 W/m². Para este metal se prepararon también diferentes series de muestras con tiempos de iluminación de 15 a 240 min y contenidos de oro de 0.5, 1 y 2 wt.%.

Para asegurar la reproducibilidad del método de fotodeposición, se prepararon diferentes muestras siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente, las cuales se caracterizaron ampliamente para comparar la calidad y comparabilidad de los materiales preparados. La Tabla 2.1 resume las condiciones experimentales usadas en la preparación de las diferentes series de fotocatalizadores estudiados.



Tabla 2.1. *Parámetros de síntesis de fotocatalizadores TiO₂ y M-TiO₂*

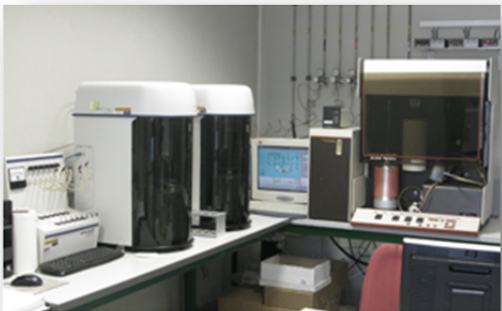

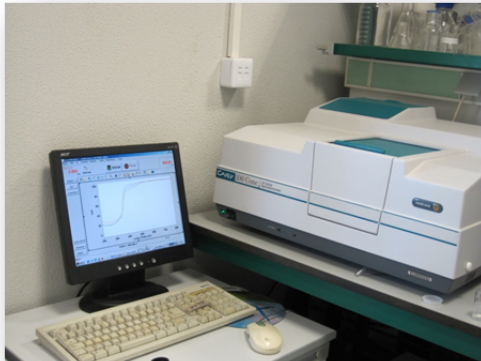
Catalizador	Contenido nominal de metal (%)	Intensidad de iluminación (W/m ²)	Tiempo de fotodeposición (min)
TiO ₂	-	-	-
Pt-TiO ₂	0.5	60 y 140	15
			30
			60
			120
			240
	2		15
			30
			60
			120
			240
Au-TiO ₂	0.5	0.15 y 140	15
			30
			60
			120
			240
	2		15
			30
			60
			120
			240

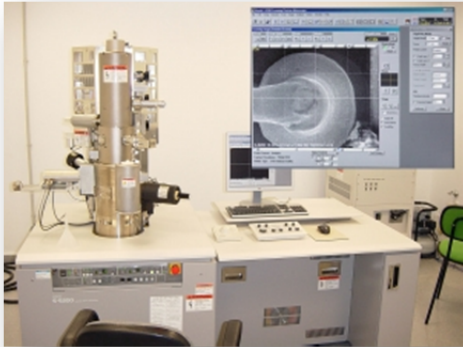
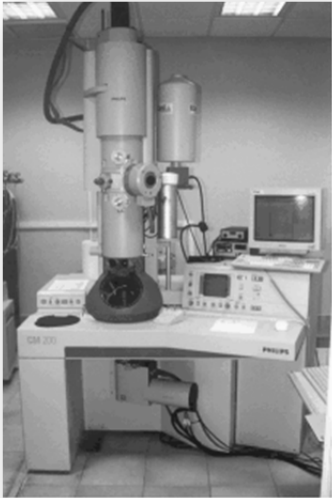

2.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS MATERIALES




Se realizó una amplia caracterización estructural, morfológica y textural de los fotocatalizadores sintetizados; usando para ello diferentes técnicas de análisis, cuyo procedimiento general e instrumentos utilizados se describen detalladamente a continuación. En la Tabla 2.2 se clasifican todas las técnicas de caracterización utilizadas en función del tipo de información que proporcionan.

Tabla 2.2. *Técnicas de caracterización físico-química*

Técnica	Tipo de Análisis	Información
<p data-bbox="387 831 711 860">Difracción de rayos-X (XRD)</p> 	Estructural	<p data-bbox="1145 1021 1342 1081">Tamaño de partícula cristalina</p> <p data-bbox="1155 1111 1332 1140">Fases cristalinas</p>
<p data-bbox="427 1395 671 1424">Espectroscopia Raman</p> 	Estructural	Fases cristalinas

Cont. Tabla 2.2		
Técnica	Tipo de Análisis	Información
<p>Isotermas de adsorción/desorción de N_2</p> 	Textural	<p>Superficie específica (S_{BET})</p> <p>Distribución de tamaño de poro</p>
<p>Fluorescencia de rayos-X (XRF)</p> 	Elemental	Composición química
<p>Espectroscopia Ultravioleta-visible de Reflectancia Difusa (UV-vis DRS)</p> 	Electrónico	<p>Propiedades ópticas</p> <p>"Band gap"</p>

Cont. Tabla 2.2		
Técnica	Tipo de Análisis	Información
<p>Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)</p> 	Morfológico	Morfología y tamaño de partícula
<p>Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)</p> 	Morfológico	Morfología y tamaño de partícula
<p>Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos-X (XPS)</p> 	Superficial	<p>Estados de oxidación</p> <p>Relaciones atómicas superficiales</p>

Cont. Tabla 2.2		
Técnica	Tipo de Análisis	Información
<p>Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)</p>   <p><i>Celdas para FT-IR Ventanas de CaF₂</i></p>	Superficial	<p>Especies químicas en superficie</p> <p>Acidez superficial</p>
<p>Análisis termogravimétrico (TG-DTG)</p> 	Superficial	<p>Especies químicas en superficie</p> <p>Modificaciones en los fotocatalizadores por efecto de la temperatura</p>

2.2.1 Difracción de rayos-X (XRD)

La composición de las fases cristalinas y el grado de cristalinidad de los materiales se estudiaron por XRD. Para ello se usó un difractómetro Siemens D-501 con un filtro de Ni y un monocromador de grafito. Se empleó la radiación $K\alpha$ del Cu. Todos los difractogramas se obtuvieron haciendo un barrido continuo de ángulo 2θ entre 20 y 80°, con un paso de 0.05° y un tiempo de adquisición de 1 s.

Los tamaños de cristalito de la fase anatasa se calcularon usando los datos de posición y anchura del pico principal de difracción de rayos-X y la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Dónde:

K = Constante de Scherrer, depende de la forma de los cristalitos (0.9)

λ = Longitud de onda de la radiación incidente ($\text{Cu}_{K\alpha}$, $\lambda = 1.540530 \text{ \AA}$)

B = Anchura del pico a mitad de altura

θ = Posición del máximo pico.

Para obtener los datos de anchura de los picos a mitad de la altura de los mismos, los perfiles de difracción se ajustaron usando la Función de Voigt. La proporción de las fases cristalinas se estimó a partir de las intensidades de los picos de difracción usando las ecuaciones desarrolladas por Zhang, *et al.* [4]:

$$W_A = \frac{K_A I_A}{K_A I_A + I_R + K_B I_B} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

$$W_R = \frac{I_R}{K_A I_A + I_R + K_B I_B} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

$$W_B = \frac{K_B I_B}{K_A I_A + I_R + K_B I_B} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Dónde:

W_A , W_R y W_B = Fracciones en peso de la anatasa, el rutilo y la brookita respectivamente.

I_A , I_R e I_B = Intensidades integradas de los picos de anatasa (101), rutilo (110) y brookita (121) respectivamente.

$$K_A = 0.886$$

$$K_B = 2.721$$

2.2.2 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman se realizaron a temperatura ambiente considerando el rango entre 100 y 2500 cm^{-1} . Se usó un equipo Dispersive MicroRaman (Invia, Renishaw) provisto de un diodo láser de 785nm .

2.2.3 Adsorción-desorción de N₂

Para las medidas de área superficial BET (Brunauer-Emmett-Teller) se usó un equipo Micromeritics ASAP 2010. Las medidas se realizaron mediante isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K. Las muestras exactamente pesadas se desgasificaron previamente a 423 K durante 1 h en vacío y en corriente de N₂ seco.

2.2.4 Espectrometría de fluorescencia de rayos-X (XRF)

La composición química y el contenido total de metal en los muestras se determinaron por XRF usando espectrofotómetro secuencial Axios fabricado por Panalytical, con un ánodo de Rodio como fuente de radiación. Para estas medidas las muestras se soportaron sobre pastillas hechas con ácido bórico, sobre las que se prensó cada muestra mezclada con cera en una proporción 10 wt.%.

2.2.5 Espectroscopia UV-visible de Reflectancia Difusa (UV-vis DRS)

Las propiedades de absorción de luz de las muestras se estudiaron por espectroscopia UV-vis. Se usó un espectrómetro Varian modelo Cary 100, equipado con una esfera integrada y usando BaSO₄ como referencia. Los valores de *band gap* de las muestras analizadas se calcularon a partir de la función de Kubelka-Munk $F(R_\infty)$, la cual relaciona la reflectancia difusa del material (R) con los coeficientes de adsorción (k) y de dispersión (σ):

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \propto \frac{k}{\sigma} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Para calcular los valores de *band gap* se siguió el método reportado por Tandom y Gupta para semiconductores indirectos [5], por representación de la función $(F(R_\infty) \cdot h^{1/2})$ frente a la energía de radiación ($h\nu$). La extrapolación de la porción lineal de esta función a una absorbancia igual a cero da una estimación del valor de la energía del *band gap*.

2.2.6 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)

La morfología de las muestras evaluadas se analizó por FESEM, para la obtención de las imágenes se usó un microscopio Hitachi S-4800.

2.2.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

A través de esta técnica fue posible observar además de la morfología de las partículas de TiO₂, el tamaño y dispersión de las partículas metálicas. Para ello se usó un microscopio Philips CM200.

Para el análisis por microscopía SEM y TEM, las muestras se dispersaron en etanol y colocadas en un baño de ultrasonido. Posteriormente algunas gotas de esta dispersión se colocaron en una rejilla de carbón.

La determinación del diámetro medio de partícula metálica (\bar{d}), se realizó contando partículas en un amplio número de imágenes TEM de diferentes partes de cada muestra analizada. Para esto se usaron las siguientes ecuaciones [6]:

$$\bar{d} \text{ (nm)} = \sum(d_i \times f_i) \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Donde d_i es el diámetro de las partículas contadas y f_i es la distribución de tamaño de partícula estimada por:

$$f_i = n_i / (\sum n_i) \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Donde n_i es el número de partículas de diámetro d_i .

Para calcular el porcentaje de dispersión de las partículas (D) se usó la siguiente relación:

$$D = 1/\bar{d} \text{ (100)} \quad \text{Ecuación 2.8}$$

2.2.8 Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos-X (XPS)

Esta técnica se usó para evaluar cualitativa y cuantitativamente la composición superficial de las muestras, para este estudio se usó un espectrómetro Leybold–Heraeus LHS-10, el cual trabaja con un paso de energía constante de 50 eV. La cámara principal del espectrómetro opera a una presión de $<2 \times 10^{-9}$ Torr y está equipada con un analizador de electrones hemisférico EA-200 MCD con un curso dual de rayos-X. Se trabajó con la línea K α del Al ($h\nu = 1486.6$ eV) a 120 W y 30 mA. En todos los experimentos se usó como referencia la señal del C 1s (284.6 eV). Las muestras fueron desgasificadas en la precámara del instrumento a 423 K a una presión de $<2 \times 10^{-8}$ Torr para remover el agua quimisorbida.

2.2.9 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

Para los análisis por FT-IR, se usó una celda apropiada para este tipo de estudios, la cual estaba provista de dos ventanas de CaF_2 . Cada muestra a estudiar se colocó en medio de estas ventanas. Los espectros se obtuvieron usando un equipo Thermo Scientific-Nicolet iS10 en un intervalo de 4000 a 1000 cm^{-1} . Se usó una resolución de 2 cm^{-1} , y espejos con una velocidad de avance y retroceso de 10 y 6.2 kHz respectivamente. A cada espectro obtenido se le sustrajo el espectro de referencia del agua.

2.2.10 Análisis Termogravimétrico (TG-DTG)

El análisis termogravimétrico de las muestras se llevó a cabo bajo flujo de aire, se usó una termobalanza (SDT Q600, TA Instruments). Las lecturas se realizaron en el rango entre 20 °C y 1000 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

El cálculo de la densidad de los grupos hidroxilo superficiales se realizó evaluando las pérdidas de peso en el rango de temperatura entre 150 °C y 400 °C. Se usaron las siguientes ecuaciones:

$$gH_2O = \frac{(Wl)(Wcat)}{100} \quad \text{Ecuación 2.9}$$

$$nH_2O = \frac{gH_2O}{18} \quad \text{Ecuación 2.10}$$

$$nOH = 2(nH_2O) \quad \text{Ecuación 2.11}$$

$$nOH/g = \frac{nOH}{Wcat} \quad \text{Ecuación 2.12}$$

Dónde:

gH_2O = Gramos de agua

Wl = Pérdida de peso con la temperatura

$Wcat$ = Peso del catalizador

nH_2O = Moles de agua

nOH = Moles de OH

nOH/g = Moles de OH por gramo

Para expresar el número de grupos hidroxilo por metro cuadrado, se usó la siguiente relación:

$$nOH/m^2 = \frac{nOH/g}{S_{BET}} \quad \text{Ecuación 2.13}$$

Dónde:

nOH/g = Moles de OH por gramo

S_{BET} = Superficie específica (g/m^2)

2.3 ENSAYOS DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Los materiales sintetizados se evaluaron en diferentes reacciones fotocatalíticas. En fase líquida: degradación de fenol y naranja de metilo. En fase gas: foto-oxidación de etanol y ciclohexano.

2.3.1 Actividad Fotocatalítica – Fase Líquida

Para la evaluación de la actividad fotocatalítica en fase líquida se usó un reactor tipo “batch” pyrex de 400ml, cubierto con una lámina de aluminio e iluminado a través de una placa Plexiglas® UV-transparente (con un umbral de absorción a 250 nm). Como fuente de luz incidente se utilizó una lámpara Osram Ultra-Vitalux (300 W) con un espectro de radiación similar al de la luz solar y una línea de emisión principal en el rango UVA a 365 nm. La intensidad de la luz UVA incidente utilizada fue de $140 W/m^2$; esta intensidad se midió usando un fotómetro UVA, PMA 2200 (Solar Light Co.). Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo bajo agitación constante a fin de producir una suspensión homogénea del catalizador en la solución y con flujo de oxígeno el cual actúa como agente oxidante. La Figura 2.1 muestra el sistema de reacción utilizado. Este sistema se usó para la preparación de los materiales y para los diferentes ensayos fotocatalíticos en fase líquida.

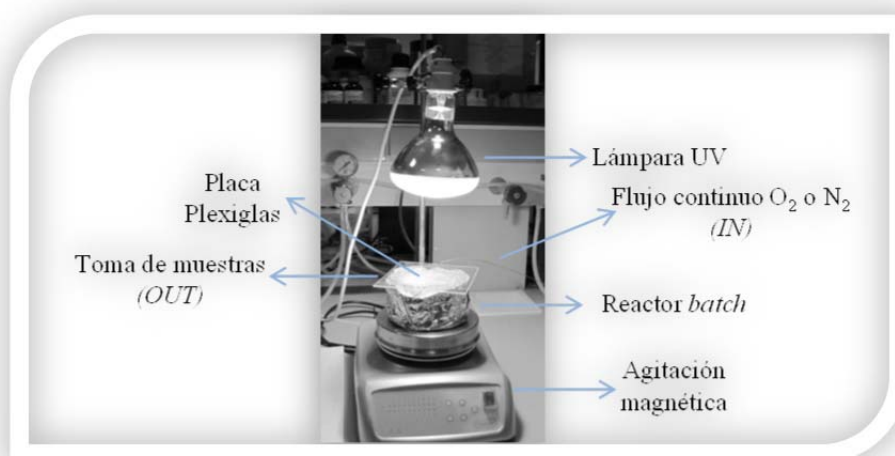


Figura 2.1. Sistema de reacción en fase líquida.

2.3.1.1 Foto-degradación de Fenol y Naranja de metilo (MO)

Para cada ensayo fotocatalítico se usaron 250 mL de una suspensión que contenía 1 g/L de fotocatalizador en una solución acuosa de fenol o MO de concentración 50 ppm. Para lograr un equilibrio catalizador-sustrato, antes de la iluminación se colocó la suspensión en un baño de ultrasonido durante 10 min, posteriormente, se realizó una agitación en oscuridad y con flujo de oxígeno por 10 min. Se ha reportado que la agitación por ultrasonido permite aumentar la cantidad de sustrato adsorbido, ya que este modo de agitación reduce la aglomeración de las partículas de dióxido de titanio y por lo tanto aumenta el área interfacial del catalizador [7].

La reacción se realizó bajo iluminación de las suspensiones durante 120 min, se tomaron alícuotas del medio de reacción a diferentes tiempos (2, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 y 120 min). Las muestras se recuperaron por filtración usando unos filtros *Milipore Millex-HV* hydrophilic PVDF de 0.45 µm.

El cálculo de la velocidad de degradación de los sustratos se realizó usando las siguientes ecuaciones:

Conversión

$$C(\%) = \frac{C_0 - C_1}{C_0} * 100 \quad \text{Ecuación 2.14}$$

Dónde:

C = Conversión

C₀ = Concentración inicial de sustrato (Fenol o MO)

C₁ = Concentración de sustrato en el tiempo de reacción

Velocidad de degradación

$$V = k * C_0 * V \quad \text{Ecuación 2.15}$$

Dónde:

K= Constante de reacción inicial, calculada a partir de la pendiente de la gráfica C vs tiempo de reacción.

X= Velocidad de degradación

C_0 = Concentración inicial de sustrato (mol/L)

V = Volumen de sustrato (L).

2.3.2 Actividad Fotocatalítica – Fase Gas

Para los ensayos de actividad fotocatalítica en fase gas se usó un reactor de lecho fluidizado, el cual fue diseñado para trabajar con una velocidad de flujo de gas en el rango entre 20 y 70 L/h (STP), con un diámetro Sauter de tamaño de partícula promedio de 50 a 100 μm , lo que asegura una fluidización óptima [8,9]. Estas características corresponden a un reactor bi-dimensional con una sección transversal de 40 mm x 6 mm, con paredes de vidrio pyrex de 230 mm y un filtro de bronce (tamaño medio de poro de 5 μm) para proporcionar una distribución uniforme del gas alimentado al interior del reactor. Para disminuir la cantidad de partículas transportadas el reactor cuenta con una sección transversal (50 mm x 50 mm) y un ciclón, localizados en la parte superior y en la salida del reactor respectivamente.

El reactor se iluminó usando dos módulos de UVA-LEDs (80 mm x 50 mm), los cuales se ubican en frente de las paredes del reactor, la intensidad de la luz emitida por estos dispositivos fue de 90 mW/cm². Cada módulo de iluminación estaba compuesto por 40 UV-LEDs que emitían a 365 nm, estos dispositivos fueron provistos por la casa comercial Nichia Corporation. Bajo las condiciones de iluminación usadas, la longitud del recorrido de la luz en el reactor fue de alrededor de 2 mm.

El lecho catalítico estaba compuesto por 1.2 g de catalizador mezclado con 20 g de esferas de vidrio (tamaño de grano: 70–110 μm), estas esferas fueron facilitadas por la empresa Lampugnani Sandblasting HITECH.

En la Figura 2.2 se muestran cada una de las partes del reactor utilizado para las reacciones en fase gas.

Las condiciones específicas de flujo de gases alimentados al interior del reactor se explican detalladamente en la sección correspondiente a cada reacción fotocatalítica analizada. Las velocidades de flujo de gas se midieron y regularon a través de controladores de flujo másico provistos por la empresa Brooks Instrument.

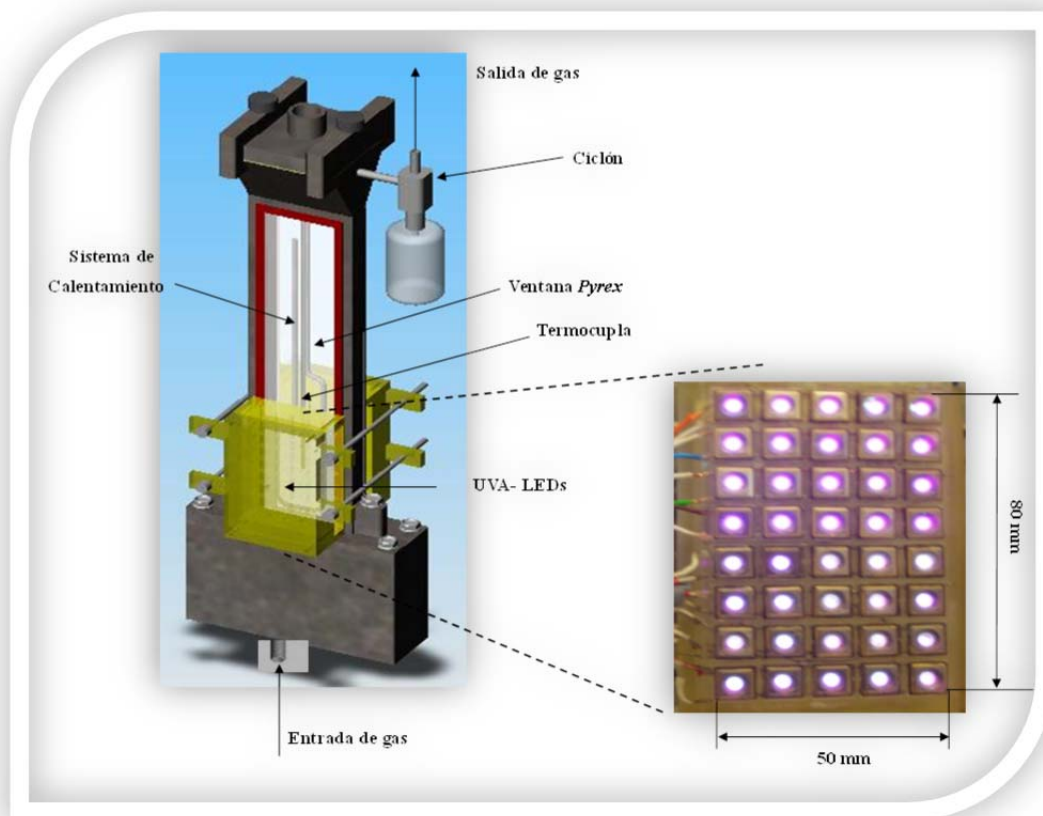


Figura 2.2. Reactor fotocatalítico de lecho fluidizado. Adaptado de Palma *et al.* [10].

El comportamiento fotocatalítico de los diferentes materiales analizados se evaluó mediante el cálculo de la conversión del sustrato, la selectividad y el rendimiento hacia los diferentes productos, para ello se usaron las siguientes ecuaciones:

A. *Foto-oxidación parcial de etanol*

Conversión

$$X_{ET} = \frac{C_{ET}^0 - C_{ET}}{C_{ET}^0} \times 100$$

Ecuación 2.1 6

Dónde:

X_{ET} = Conversión de etanol

C_{ET}^0 = Concentración de etanol inyectada.

C_{ET} = Concentración de etanol de salida.

Selectividad

$$S_{Ac} = \frac{C_{Ac}}{X / (100 \times C_{ET}^0)} \times 100 \quad \text{Ecuación 2.17}$$

Dónde:

S_{Ac} = Selectividad a acetaldehído

X_{ET} = Conversión de etanol

C_{Ac} = Concentración de acetaldehído (ppm)

C_{ET}^0 = Concentración de etanol inyectada (ppm).

Rendimiento

$$Y_{AC}(\%) = (X_{ET}/100) (S_{AC}) \quad \text{Ecuación 2.18}$$

Dónde:

Y_{AC} = Rendimiento a acetaldehído

X_{ET} = Conversión de etanol

S_{Ac} = Selectividad a acetaldehído

B. Foto-oxidación de ciclohexano**Conversión**

$$X_{CH} = \frac{C_{CH}^0 - C_{CH}}{C_{CH}^0} \times 100$$

Ecuación 2.19

Dónde:

X_{CH} = Conversión de ciclohexano

C_{CH}^0 = Concentración de ciclohexano inyectada (ppm).

C_{CH} = Concentración de etanol de salida (ppm).

Selectividad

$$S_{COx} = \frac{C_{COx}/6}{C_{CH}^0 - C_{CH}} \times 100 \quad \text{Ecuación 2.19}$$

Dónde:

S_{Cox} = Selectividad hacia CO₂ o CO

X_{CH} = Conversión de ciclohexano

C_{Cox} = Concentración de producto (ppm)

C_{CH}^0 = Concentración de etanol inyectada (ppm)

C_{CH} = Concentración de etanol de salida (ppm).

2.4. ANÁLISIS DE REACTIVOS Y PRODUCTOS

La concentración de fenol se midió por Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento (HPLC), se usó un cromatógrafo Agilent Technologies 1200, equipado con un detector UV-vis, y una columna Eclipse XDB-C18 (5 μ m, 4.6 x 150 mm). La fase móvil usada fue agua : metanol (65:35) con un flujo de 0.8 ml/min.

Para evaluar la velocidad de decoloración del naranja de metilo, la concentración de colorante se analizó por espectroscopia Uv-vis usando un espectrómetro Varian modelo Cary 100, y siguiendo la evolución del pico de absorción máximo del naranja de metilo en la región visible a 460 nm [11].

La mineralización del fenol y del naranja de metilo, se evaluó analizando el contenido de Carbono Orgánico Total (TOC) al cabo de 120 min de reacción, en un equipo Shimadzu 5000.

En el caso de las reacciones en fase gas, la concentración de reactivos inyectados y de productos a la salida del reactor de lecho fluidizado se midieron usando un detector de masas (MS), compuesto por un espectrómetro Quantra con transformada de Fourier Siemens y un analizador continuo CO-CO₂ NDIR (Uras 10, Hartmann y Braun).

En la Tabla 2.3 se presentan los equipos utilizados para cada análisis.

Tabla 2.3. Técnicas y equipos para el análisis de la concentración de reactivos y productos.

Técnica de Análisis	Equipo
Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento (HPLC)	
Carbono Orgánico Total (TOC)	
Espectrometría de Masas (GC-MS)	

2.4 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN DE FENOL, NARANJA DE METILO Y ETANOL SOBRE CATALIZADORES M-TiO₂

En el presente trabajo se realizó el estudio de la adsorción de diferentes sustratos sobre el TiO₂ sin metalizar y sobre los sistemas Pt-TiO₂ y Au-TiO₂. A continuación se describe el procedimiento realizado en cada caso.

2.4.1 Adsorción de fenol y naranja de metilo

Los experimentos de adsorción del fenol y el MO se llevaron a cabo en oscuridad y a temperatura ambiente; se usó una suspensión que contenía la concentración seleccionada de sustrato y 2 g/L de fotocatalizador. Después de realizar diferentes ensayos de adsorción modificando la concentración de los sustratos, para este estudio se seleccionaron 1000 ppm de fenol y 5000 ppm de MO, ya que estas concentraciones permitieron obtener espectros FT-IR con la mejor resolución de las bandas IR características de cada compuesto.

Teniendo en cuenta que la adsorción de fenol sobre dióxido de titanio es óptima alrededor del punto isoelectrico o bien en un rango de pH comprendido entre 5 y 6 [7,12], en este estudio el pH de las suspensiones se ajustó a 5.0 ± 0.05 .

Las suspensiones se mantuvieron en agitación durante 24 h, transcurrido este tiempo las muestras de los catalizadores se recuperaron por filtración y secaron a temperatura ambiente durante 12 h.

2.4.2 Adsorción de etanol

Para los ensayos de adsorción de etanol, se impregnaron diferentes muestras de los fotocatalizadores con una mezcla de vapor de etanol-agua (3:1 v/v). El tiempo total de esta impregnación fue de 30 min.

Después de la impregnación con los diferentes sustratos las muestras se analizaron por espectroscopia infrarroja (FT-IR), para ello las muestras se colocaron en medio de dos ventanas de CaF_2 y en una celda adecuada para los análisis por FT-IR; para estos análisis se usó un espectrofotómetro Thermo Scientific-Nicolet iS10 (Sección 2.2 - Tabla 2.1).

REFERENCIAS

- [1] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón. Study of the synergic effect of sulphate pre-treatment and platinisation on the highly improved photocatalytic activity of TiO_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*. 81 (2008) 49–55.
- [2] G. Colón, M.C. Hidalgo, G. Munuera, I. Ferino, M.G. Cutrufello, J.A. Navío. Structural and surface approach to the enhanced photocatalytic activity of sulfated TiO_2 photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 63 (2006) 45–59.

- [3] K. Okazaki, Y. Morikawa, S. Tanaka, K. Tanaka, M. Kohyama. Effects of stoichiometry on electronic states of Au and Pt supported on TiO₂ (110). *Journal of Materials Science*. Vol. 40, No. 12 (2005) 3075–3080.
- [4] H. Zhang, J. F. Banfield. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO₂. *Journal of Physical Chemistry B*. 104 (2000) 3481–3487.
- [5] S.P. Tandon, J.P. Gupta. Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance technique. *Physica Status Solidi B*. 38 (1970) 363–367.
- [6] A. Baylet, C. Capdeillayre, L. Retailleau, J.L. Valverde, P. Vernoux, A. Giroir-Fendler. Parametric study of propene oxidation over Pt and Au catalysts supported on sulphated and unsulphated titania. *Applied Catalysis B: Environmental* 102 (2011) 180–189.
- [7] E. Grabowska, J. Reszczynska, A. Zaleska. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review. *Water Research*. 46 (2012) 5453–5471.
- [8] P. Ciambelli, D. Sannino, V. Palma, V. Vaiano, R. S.Mazzei. A step forwards in ethanol selective photo-oxidation. *Photochemical and Photobiological Sciences*. 8 (5) (2009) 699–704.
- [9] P. Ciambelli, D. Sannino, V. Palma, V. Vaiano, R. S.Mazzei. Intensification of gas-phase photooxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde by using phosphors as light carriers. *Photochemical and Photobiological Sciences*. 10 (2011) 414–418.
- [10] V. Palma, D. Sannino, V. Vaiano, P. Ciambelli. Fluidized-bed reactor for the intensification of gas-phase photocatalytic oxidative dehydrogenation of cyclohexane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 49 (2010) 10279–10286.
- [11] L.C Chen, F.R Tsai, C.M Huang. Photocatalytic decolorization of methyl orange in aqueous medium of TiO₂ and Ag-TiO₂ immobilized on γ -Al₂O₃. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 170 (2005) 7–14.
- [12] S. Bekkouche, S. Baup, M. Bouhelassa, S. Molina-Boisseauc, C. Petrier. Competitive adsorption of phenol and heavy metal ions onto titanium dioxide (Dugussa P25). *Desalination and Water Treatment*. 37 (2012) 364–372.

**BLOQUE II. PROPIEDADES FISICO-QUÍMICAS DE LOS SISTEMAS
FOTOCATALÍTICOS M-TiO₂ (M=Pt-Au).
Efecto de los parámetros de síntesis.**

CAPÍTULO 3. MODIFICACIÓN DEL TiO₂ POR ADICIÓN DE METALES

NOBLES Pt Y Au. Control de los Parámetros de Fotodeposición.

3.1 INTRODUCCIÓN

Se ha reportado ampliamente que el proceso de metalización permite mejorar la foto-actividad del TiO₂; sin embargo este mejoramiento depende significativamente de diversos factores. La cantidad de metal depositado es uno de los factores que presenta mayor influencia sobre la actividad fotocatalítica [1,2]. Usualmente los contenidos de metal que permiten aumentar efectivamente la eficiencia del TiO₂ se encuentran entre 0.5 y 1 wt.%. Un exceso de metal podría reducir el índice de actividad, ya que la gran cantidad y la proximidad de las partículas metálicas pueden hacer que estas actúen como centros de recombinación para las cargas fotogeneradas. De igual manera, un alto contenido de metal podría bloquear los sitios de reacción del TiO₂ y reducir la absorción de luz, disminuyendo a la vez la generación de pares electrón-hueco [1,3].

Además del contenido de metal, existen otros factores muy importantes que pueden determinar la fotoactividad del TiO₂ metalizado, como: el tamaño, la dispersión y el estado químico de los depósitos de metal [4-8], el sustrato a ser degradado [9,10] y/o la naturaleza del TiO₂ usado como material de partida [7].

Las características de las partículas metálicas en los sistemas fotocatalíticos Pt-TiO₂ y Au-TiO₂ dependen en gran medida del método usado para la fotodeposición del metal; por lo tanto, a fin de obtener depósitos de metal con las propiedades deseadas, es necesario realizar un control cuidadoso de la ruta de síntesis utilizada.

La fotodeposición es un método ampliamente empleado para la adición de Pt y Au sobre el TiO₂. Se han reportado diferentes estudios acerca del pH y el tipo de agente de sacrificio usado durante la fotodeposición [8,11-14]; sin embargo, parámetros como intensidad de la luz y tiempo de irradiación se han estudiado escasamente [15]. La metalización del TiO₂ mediante fotodeposición, se lleva a cabo bajo una alta intensidad de luz y con tiempos de irradiación prolongados [9,12,16-19]; estas condiciones probablemente garantizan la reducción total del precursor metálico, pero pueden generar un mayor crecimiento de las partículas metálicas y en consecuencia llevar a la

formación de aglomerados de gran tamaño [2,20]. Lo anterior pone de manifiesto la necesidad de desarrollar métodos de preparación que permitan un control adecuado de las características de estos materiales, dando como resultado sistemas M-TiO₂ con propiedades fotocatalíticas optimizadas.

En el presente trabajo se ha realizado un estudio sistemático del efecto del contenido de metal, la intensidad de la irradiación y el tiempo de iluminación, sobre la nanoestructura y en general sobre las propiedades físico-químicas de los materiales obtenidos por fotodeposición de Pt y Au sobre TiO₂. En este capítulo se presentan los resultados derivados de este estudio. En general, se encontró que el tiempo de fotodeposición y la intensidad de la luz son parámetros que resultan clave para el control de características como tamaño de depósito, dispersión y estado químico de las partículas de metálicas.

Teniendo en cuenta que el platino y el oro por sí mismos son ampliamente reconocidos como catalizadores en reacciones de oxidación térmica convencional, se puede decir que las conclusiones derivadas del presente trabajo resultan útiles no solo en el campo de la fotocatálisis sino también en cualquier otro campo relacionado con la ciencia de materiales donde sea necesario un control cuidadoso de la nanoestructura de los metales depositados.

3.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se prepararon diferentes series de fotocatalizadores Pt-TiO₂ y Au-TiO₂; la preparación de estos materiales se llevó a cabo por fotodeposición de cada metal sobre el TiO₂ obtenido por Sol-gel y previamente sulfatado. Se usó una intensidad de luz diferente para cada serie de catalizadores: en el caso de las muestras platinizadas se prepararon con una intensidad de 60 y 140 W/m²; para los catalizadores Au-TiO₂ se usó una intensidad de 0.15 y 140 W/m². El procedimiento general de síntesis se describió detalladamente en el Capítulo 2 (sección 2.1). A fin de evaluar la influencia de los parámetros usados durante la fotodeposición de los metales sobre las características de los materiales M-TiO₂ obtenidos, se llevó a cabo una amplia caracterización estructural, morfológica y textural de estos materiales, para ello se usaron diferentes técnicas, las características de cada análisis y los equipos utilizados se presentaron en Capítulo 2 (sección 2.2).

A continuación se describen y analizan los resultados de la caracterización físico-química de los sistemas M- TiO_2 .

3.2.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS FOTOCATALIZADORES Pt- TiO_2

3.2.1.1 Difracción de rayos-X (XRD)

La composición de fases cristalinas y el grado de cristalinidad de los diferentes fotocatalizadores se estudiaron por XRD. Los difractogramas obtenidos para el TiO_2 y las muestras platinizadas preparadas a 60 W/m^2 con 15 y 120 min de irradiación se presentan en la Figura 3.1. En esta figura no se incluyen los difractogramas de los fotocatalizadores Pt- TiO_2 preparados con una mayor intensidad de luz o tiempos de irradiación diferentes, sin embargo todos ellos son similares a los presentados en la Figura 3.1. Como se puede observar, la anatasa es la única fase cristalina del TiO_2 presente en todos los materiales analizados. Por XRD no se detectaron picos correspondientes al platino en ninguna de las muestras.

Los tamaños de cristalito de anatasa se estimaron usando la ecuación de Scherrer (Capítulo 2, sección 2.2.1). Los valores calculados se presentan en la Tabla 3.1. Para el TiO_2 el tamaño de cristalito de anatasa fue de 20 nm, los catalizadores Pt- TiO_2 presentan tamaños entre 19 y 23 nm, sin cambios significativos debidos al contenido de Pt, la intensidad de la luz o el tiempo de irradiación.

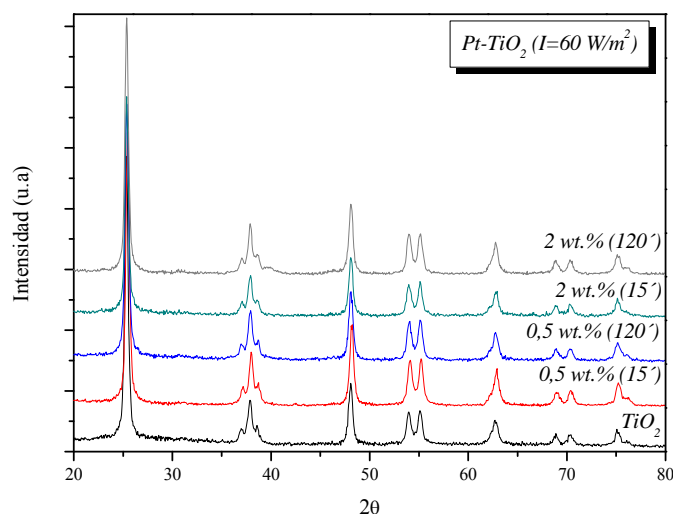


Figura 3.1. Difractogramas de rayos-X para fotocatalizadores TiO_2 y Pt- TiO_2 preparados con baja intensidad de luz.

Tabla 3.1. Resultados de caracterización. Tamaño de cristalito de anatasa, S_{BET} , contenido de Pt y valores de band gap para los fotocatalizadores Pt-TiO₂.

Catalizador	Pt nominal (%)	Tiempo de irradiación (min)	Tamaño de cristalito Anatasa (nm)	S_{BET} (m ² /g)	Pt (wt.%)	Band gap (eV)
TiO ₂	-	-	20	58	-	3.20
Pt-TiO ₂ (60W/m ²)	0.5	15	22	48	0.23	3.17
		30	21	49	0.24	3.20
		60	21	66	0.34	3.17
		120	20	49	0.30	3.17
		240	21	45	0.33	3.17
	2	15	21	50	0.61	3.20
		30	20	57	0.57	3.20
		60	21	62	1.41	3.17
		120	21	53	1.25	3.16
		240	20	48	1.00	3.16
Pt-TiO ₂ (140W/m ²)	0.5	15	23	44	0.26	2.80
		30	20	46	0.13	3.20
		60	19	60	0.36	3.18
		120	21	55	0.41	2.80
		240	20	56	0.34	3.20
	2	15	21	49	1.44	3.20
		30	21	46	0.88	3.20
		60	22	48	1.39	3.20
		120	23	50	1.64	3.20
		240	21	46	1.34	3.20

3.2.1.2 Espectroscopia Raman

Los materiales preparados se analizaron por Espectroscopia Raman a fin de confirmar la ausencia de la fase rutilo y los espectros obtenidos para los fotocatalizadores Pt-TiO₂ preparados a 140 W/m² y 120 min de tiempo de irradiación se muestran en la Figura 3.2. La fase anatasa se caracteriza por la presencia de bandas ubicadas a 144 cm⁻¹ (más alta), 395, 515 y 639 cm⁻¹. No se detectaron bandas relacionadas con el rutilo (231, 445, 455 y 587 cm⁻¹) [21-24], lo cual corrobora los resultados obtenidos por XRD.

La ausencia de rutilo en las muestras analizadas se puede explicar teniendo en cuenta diferentes estudios que han demostrado que el pre-tratamiento del TiO₂ Sol-gel con ácido sulfúrico, estabiliza la superficie del TiO₂ evitando la sinterización de las partículas y también puede inhibir la conversión de la estructura cristalina de la anatasa a la forma de rutilo durante el proceso de calcinación a altas temperaturas al que se sometió el TiO₂ usado como material de partida en la presente investigación [23,25].

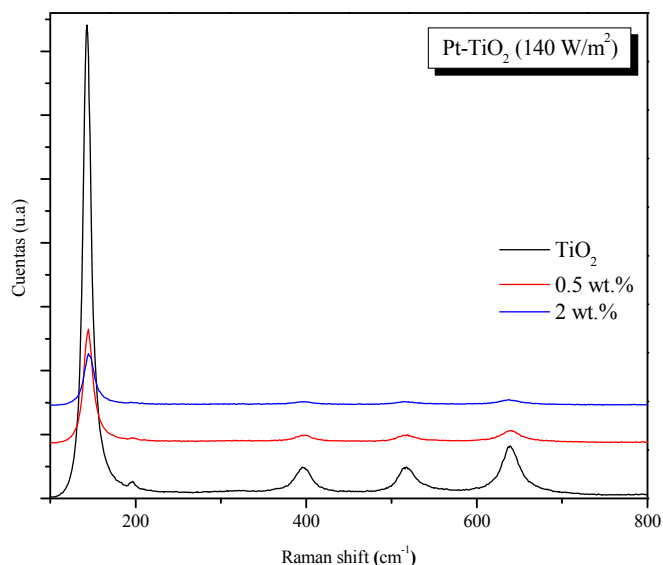


Figura 3.2. Espectros Raman para fotocatalizadores TiO₂ y Pt-TiO₂, preparados col alta intensidad de luz y diferente contenido de platino.

3.2.1.3 Superficie Específica (S_{BET})

Los valores S_{BET} de las diferentes muestras se presentan en la Tabla 3.1. El TiO₂ tiene una superficie específica de 58 m²/g; se observó una ligera disminución de la superficie específica después de la fotodeposición de Pt. Se encontró también que el área S_{BET} aumenta ligeramente hasta un tiempo de irradiación de 60 min y después disminuye de nuevo en los catalizadores sintetizados con mayor tiempo de irradiación. La disminución inicial del área S_{BET} puede ser debida al bloqueo de los poros del TiO₂ por el precursor metálico. Las pequeñas fluctuaciones en los valores de S_{BET} con el tiempo de irradiación pueden ser debidas a la limpieza de la superficie del TiO₂ a lo largo del proceso fotodeposición, lo cual permite la liberación de los poros.

3.2.1.4 Fluorescencia de Rayos-X (XRF)

La cantidad de platino depositada sobre el TiO₂ se calculó por XRF, los valores correspondientes se presentan en la Tabla 3.1. Como se puede observar, en ningún caso la cantidad real de Pt fotodepositado alcanzó el contenido nominal de metal con el que fueron preparados los catalizadores. Esto indica que bajo las condiciones experimentales en las que se llevó a cabo el proceso de fotodeposición no se logra la reducción completa del precursor metálico. También se observó que la cantidad de Pt depositada se incrementa con el tiempo de irradiación hasta 60 min y luego disminuye ligeramente para tiempos de irradiación mayores (los resultados de S_{BET} descritos en la

sección anterior presentan una tendencia similar). Esta disminución puede ser consecuencia de un cierto grado de re-oxidación/desorción del metal ya reducido, por efecto de la formación de radicales OH• bajo iluminación sobre la superficie del TiO₂. El contenido real de platino se incrementa también con el contenido nominal de metal y con el aumento de la intensidad de la luz usada durante la fotodeposición.

Los análisis por XRF también permitieron detectar cierto contenido de impurezas en los catalizadores analizados. Se encontró una cantidad muy baja de cloro, la cual proviene del precursor metálico (H₂PtCl₆), con valores entre 0.00 y 0.05% respecto del peso total.

De igual manera, se detectó cierta cantidad de S remanente del pre-tratamiento de sulfatación al que fue sometido el TiO₂ Sol-gel antes de la calcinación. Para el caso del TiO₂ el contenido de S fue de 0.62% y para las muestras platinizadas este valor oscila entre 0.07 y 0.18%. Los resultados obtenidos se encuentran de acuerdo con estudios previos donde se ha reportado que los grupos sulfato permanecen anclados a la superficie del TiO₂ y solo se eliminan a temperaturas superiores a los 700 °C [23,25]; por lo tanto, la temperatura de calcinación (650 °C) a la que fue sometido el TiO₂ de partida no es suficiente para eliminar totalmente los grupos sulfato, los cuales tampoco desaparecen durante el posterior proceso de fotodeposición.

3.2.1.5 Espectroscopia UV-vis de Reflectancia Difusa (UV-vis DRS)

La Figura 3.3 muestra los espectros UV-vis DRS de los fotocatalizadores TiO₂ y Pt-TiO₂ en el rango entre 200 y 800 nm. En todos los espectros se puede observar claramente la absorción característica del TiO₂ a una longitud de onda cercana a 350 nm. Los catalizadores Pt-TiO₂ muestran una mayor absorción que el TiO₂ en el rango visible entre 400 y 800 nm. La absorción de los materiales platinizados en este rango aumenta con el aumento en el contenido de Pt y en el tiempo de irradiación. En la Figura 3.3, se han insertado algunas gráficas que permiten visualizar de manera detallada las diferencias de absorción en los catalizadores evaluados.

La mayor absorción para los fotocatalizadores Pt-TiO₂ en el rango visible puede ser consecuencia de una disminución en la reflectividad debido al color gris oscuro de estos materiales. En la parte superior derecha de la Figura 3.3 se muestran algunas fotografías seleccionadas de los catalizadores analizados, en las cuales se observan claramente los cambios de color. De abajo hacia arriba en estas fotografías se muestra el

TiO_2 (de color blanco) y las muestras platinizadas. La intensidad del color gris aumenta con el contenido de Pt y con el tiempo de irradiación.

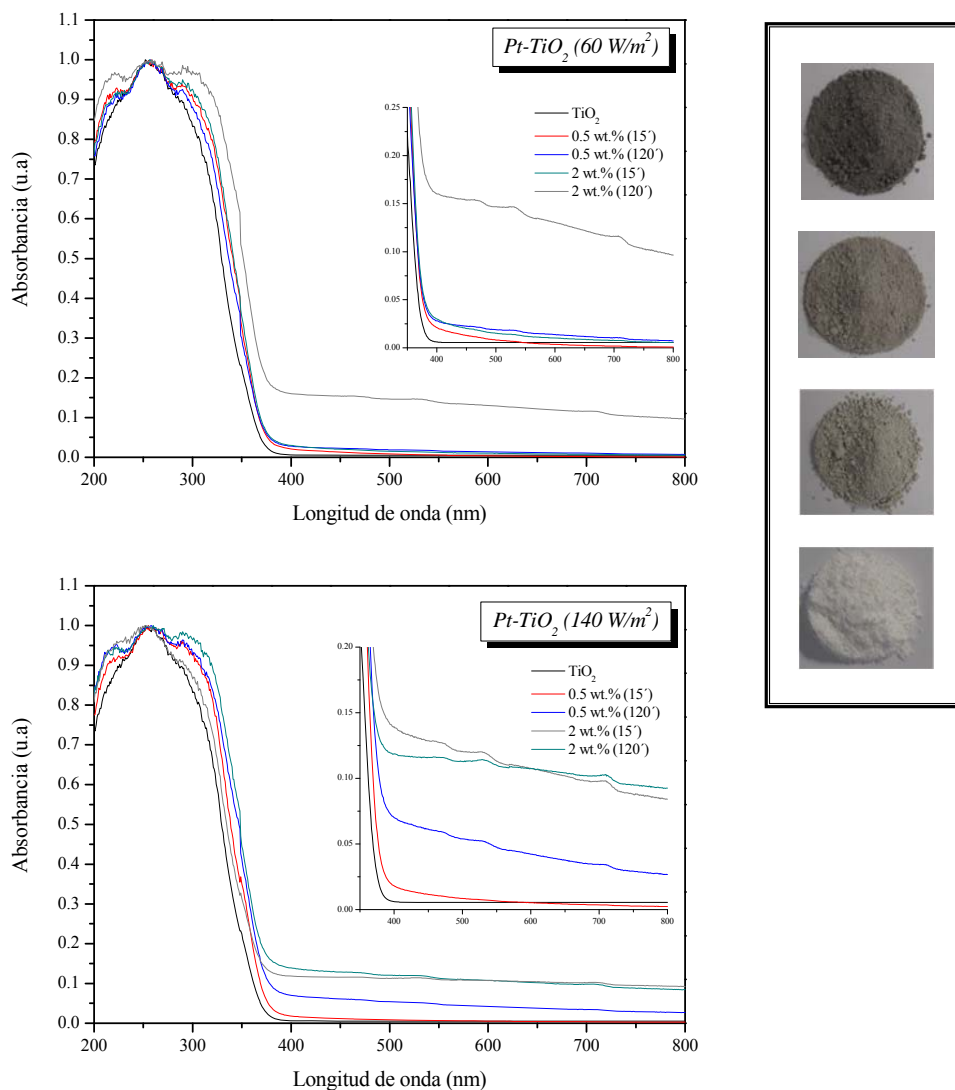


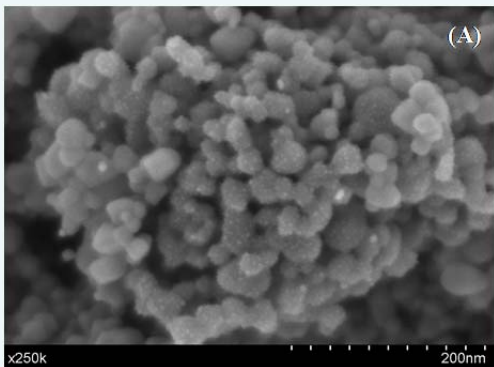
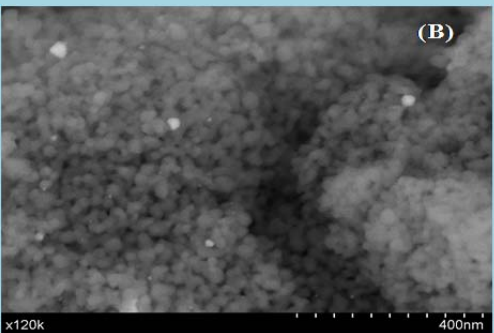
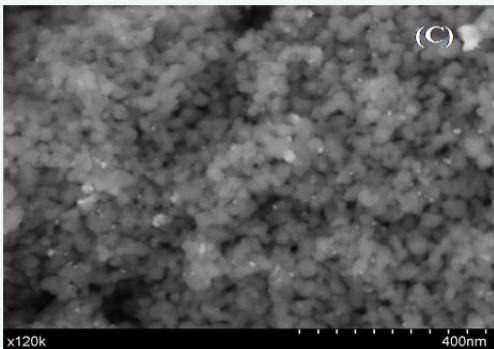
Figura 3.3. Espectros UV-vis DRS para fotocatalizadores TiO_2 y Pt-TiO_2 preparados con baja y alta intensidad de luz.

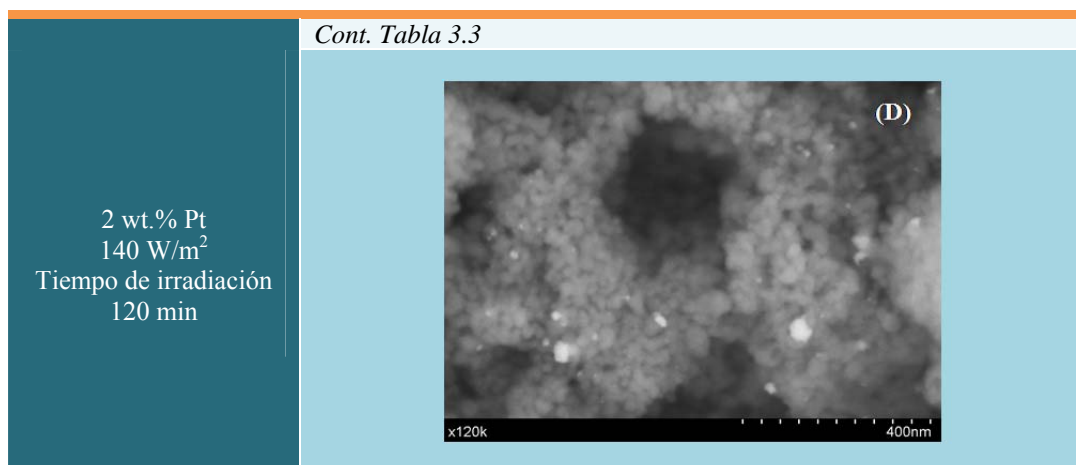
Los valores de *band gap* de cada muestra analizada se estimaron usando los datos obtenidos del análisis por UV-vis DRS y siguiendo el método reportado por Tandom y Gupta [26] (Capítulo 2, sección 2.2.5). Los datos obtenidos se presentan en la Tabla 3.1. El valor de *band gap* del TiO_2 es de 3.20 eV, lo que está de acuerdo con los valores reportados para la anatasa [27]. Para los fotocatalizadores Pt-TiO_2 este valor se encuentra entre 3.16 y 3.20 eV. No se observaron cambios significativos con la intensidad de luz, el tiempo de irradiación o el contenido de metal con los que se prepararon estos materiales.

3.2.1.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología y la distribución de los depósitos de Pt en los diferentes catalizadores se estudiaron por SEM. En la Tabla 3.2 se presentan algunas micrografías SEM seleccionadas de los fotocatalizadores Pt-TiO₂ sintetizados con alta y baja intensidad de luz, con un contenido nominal de Pt de 0.5 y 2 wt.% y con tiempos de irradiación de 15 y 120 min.

Tabla 3.2. Morfología de los fotocatalizadores Pt-TiO₂. Imágenes SEM

Condiciones de Síntesis	Morfología
0.5 wt.% Pt 60 W/m ² Tiempo de irradiación 15 min	
0.5 wt.% Pt 60 W/m ² Tiempo de irradiación 120 min	
2 wt.% Pt 140 W/m ² Tiempo de irradiación 15 min	



En las micrografías presentadas se observan claramente los cambios en la morfología de los depósitos de Pt debidos a la modificación de los parámetros usados durante la fotodeposición de este metal sobre el TiO₂.

Los depósitos de mayor contraste corresponden a las partículas de Pt, las partículas redondeadas y de mayor tamaño representan al TiO₂.

En la muestra correspondiente al fotocatalizador 0.5 wt.% Pt-TiO₂ sintetizado con baja intensidad de luz y 15 min de tiempo de irradiación, los depósitos de Pt se encuentran homogéneamente distribuidos sobre la superficie del TiO₂. Se observa también que la dispersión de los depósitos de Pt disminuye cuando se aumentan la intensidad de la luz de iluminación, el contenido nominal de Pt y el tiempo de irradiación, lo que lleva a un aumento considerable en el grado de agregación de los depósitos de metal.

En este capítulo no se muestran las micrografías obtenidas para los catalizadores sintetizados con otros tiempos de fotodeposición pero todas ellas muestran una morfología y distribución similar a la que se observa en las imágenes presentadas en la Tabla 3.2.

3.2.1.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En la Tabla 3.3 se presentan imágenes TEM seleccionadas de los fotocatalizadores Pt-TiO₂. Las partículas de color negro en estas imágenes corresponden a las especies de Pt.

La distribución de tamaño de partícula de Pt en las muestras preparadas con baja intensidad de luz, 0.5 wt.% de contenido nominal de metal y diferentes tiempos de irradiación, se calculó mediante el conteo de una gran cantidad de partículas de Pt en un

amplio número de imágenes TEM. Se evaluaron diferentes zonas en cada muestra analizada, lo cual permitió obtener resultados representativos. El diámetro medio de partícula de Pt se calculó usando las ecuaciones descritas en el Capítulo 2, sección 2.2.7.

En la Tabla 3.3 se muestran los histogramas correspondientes a la distribución de tamaño de partícula calculada para los fotocatalizadores 0.5 wt.% Pt-TiO₂ sintetizados a 60 W/m² y con 15 y 120 min de tiempo de irradiación. Se encontró que en correlación con los resultados de SEM descritos en la sección anterior, el tamaño de partícula de Pt incrementa progresivamente con el tiempo de irradiación hasta 240 min. Así, para 15 min la mayoría de las partículas metálicas están comprendidas entre 2 y 3 nm; para 120 min entre 4 y 5 nm y en la muestra obtenida con 240 min de tiempo de irradiación, las partículas de Pt están entre 6 y 7 nm y hay un gran porcentaje de partículas de mayor tamaño. La dispersión (D) de las partículas de Pt disminuye al aumentar el tiempo de irradiación, el porcentaje de dispersión para estos catalizadores fue de 34 %, 22% y 16% correspondientes a las muestras preparadas con 15, 120 y 240 min de tiempo de irradiación respectivamente.

Adicionalmente, se observó que en los catalizadores preparados con 2 wt.% de contenido nominal de metal y una intensidad de luz de 140 W/m², las partículas de Pt se encuentran distribuidas heterogéneamente sobre la superficie del TiO₂ formando aglomerados de gran tamaño. Debido a la agregación de las partículas no fue posible hacer una estimación del tamaño medio de partícula de Pt en estas muestras; sin embargo, se puede observar cualitativamente que el tamaño de las partículas de Pt en esta serie de catalizadores también incrementa con el tiempo de irradiación.

La agregación y el crecimiento de las partículas de platino con el tiempo de irradiación y el contenido de metal, podría explicarse considerando que las partículas de platino nuclean sobre la superficie del TiO₂ con deposición preferencial en las vacantes de oxígeno, donde existe una alta densidad electrónica. Después de la reducción, los átomos de platino presentan una estructura de valencia electrónica de configuración s¹d⁹. Con la adsorción y reducción sobre las vacantes de oxígeno, los orbitales vacíos podrían llenarse con los electrones fotogenerados producidos en el TiO₂. De esta manera la configuración electrónica del Pt podría pasar a una configuración más estable de tipo s²d¹⁰. La reducción de nuevos iones [PtCl₆]²⁻ tiene lugar solamente cuando los electrones fotogenerados llegan a la superficie. El aumento de la densidad electrónica en los átomos de Pt impediría en cierta medida la creación de nuevos sitios de nucleación en la superficie del TiO₂ y la reducción del precursor de platino se daría de manera

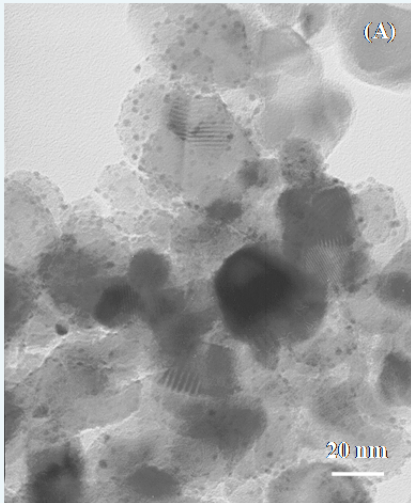
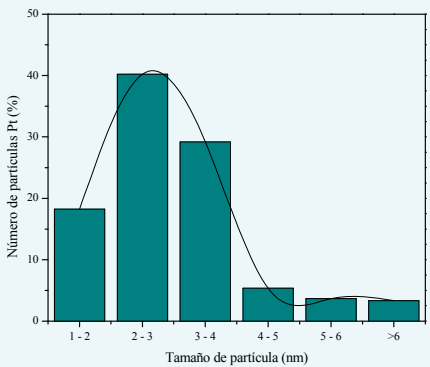
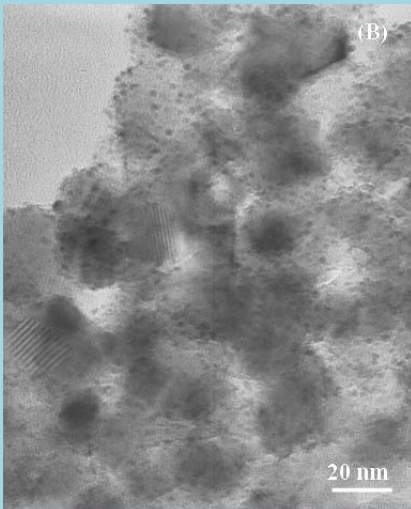
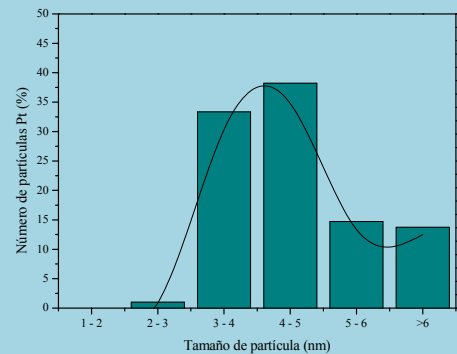
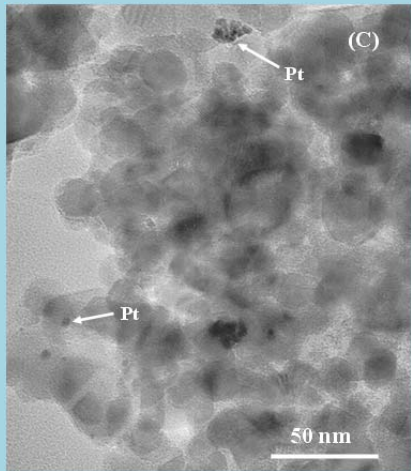
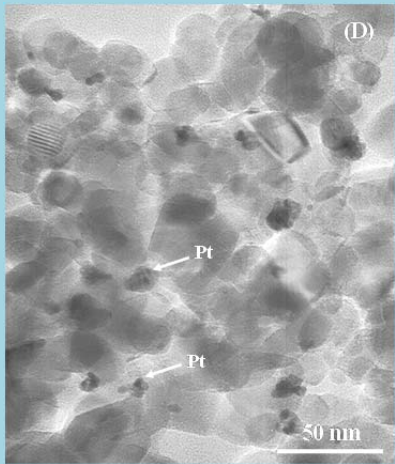
preferencial sobre el platino ya adsorbido sobre la superficie, aumentando el tamaño de los depósitos y llevando a la formación de agregados [11].

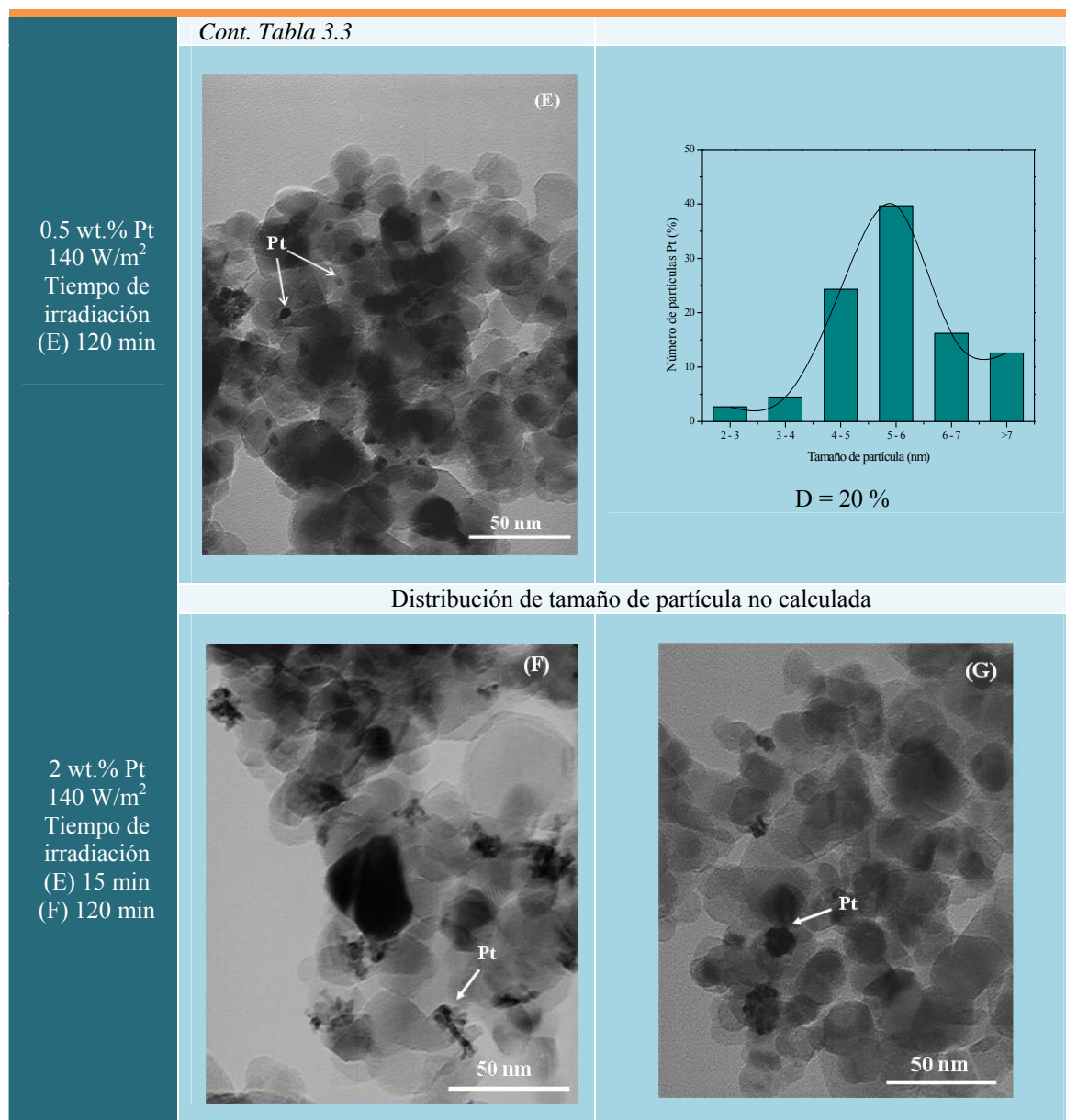
En la literatura se ha reportado que el método de fotodeposición permite obtener tamaños de depósito de Pt que oscilan entre unos pocos nanómetros hasta varias docenas de nanómetros [7,11,20]. Estos estudios evidencian la importancia de controlar las condiciones de preparación para obtener materiales con las propiedades físico-químicas deseadas. El control adecuado de estas condiciones resulta crucial, ya que el tamaño y la dispersión de los depósitos de Pt son factores que tienen una influencia directa sobre las propiedades del TiO₂ platinizado.

Teniendo en cuenta las observaciones derivadas del análisis realizado por TEM, es posible establecer que la intensidad de la luz y el tiempo de irradiación bajo las condiciones experimentales utilizadas en el presente trabajo, son parámetros fundamentales que permiten controlar de manera precisa el tamaño de partículas metálicas.

Los resultados obtenidos en este estudio permitieron determinar que en los fotocatalizadores 0.5 wt.% Pt-TiO₂, una intensidad de iluminación de 60 W/m² proporciona un flujo de fotones más suave, lo que unido a un tiempo de irradiación de 120 min permite ajustar finamente el tamaño medio de las nanopartículas de Pt y obtener una mejor dispersión de las mismas sobre la superficie del TiO₂.

Tabla 3.3. *Tamaño de partícula de Pt en catalizadores Pt-TiO₂. Imágenes TEM*

Síntesis	Morfología	Distribución de tamaño de partícula
0.5 wt.% Pt 60 W/m ² Tiempo de irradiación 15 min	 <p>(A)</p>	 <p>D = 34%</p>
	 <p>(B)</p>	 <p>D = 22%</p>
	Distribución de tamaño de partícula no calculada	
2 wt.% Pt 60 W/m ² Tiempo de irradiación (C) 15 min (D) 120 min	 <p>(C)</p>	 <p>(D)</p>



3.2.1.8 Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

Las propiedades superficiales de los diferentes fotocatalizadores se analizaron por XPS. En la Figura 3.4 se muestran los espectros para el Ti 2p y el O 1s de los catalizadores 0.5 wt.% Pt-TiO₂ preparados a 60 W/m² con tiempos de irradiación de 15 a 240 min. Como se puede observar, la región Ti 2p_{3/2} en el TiO₂ es muy similar a las muestras platinizadas, con picos centrados a energías de enlace de 458.5±0.2 eV (Figura 3.4 (A)). Este valor se asigna a especies Ti⁴⁺ presentes en la red del TiO₂ como principal componente.

En todas las muestras analizadas se detectaron picos para el O 1s; la energía de enlace de esta señal se encuentra ubicada a 529.8±0.2 eV, lo que corresponde al oxígeno

superficial (O^{2-}) presente en la red cristalina del TiO_2 . Como se observa en la Figura 3.4 (B), los picos del O 1s son asimétricos, con un pequeño hombro ubicado a mayores energías de enlace, el cual se asigna a los grupos OH superficiales. La intensidad de este hombro es menor que la observada en el TiO_2 a medida que aumenta el tiempo de irradiación en las muestras platinizadas; esto puede indicar que existe un menor grado de hidroxilación en los catalizadores 0.5 wt.% Pt- TiO_2 (60 W/m^2). En la serie de catalizadores preparados con una intensidad de luz mayor, se observó una tendencia similar.

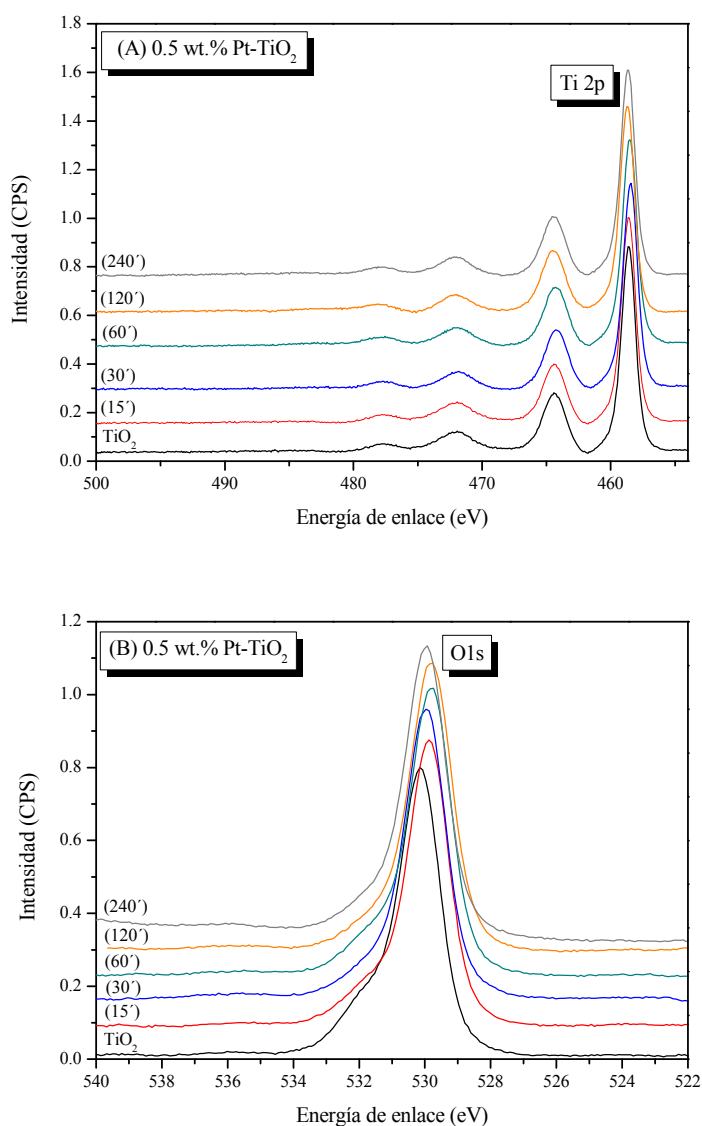


Figura 3.4. Espectros XPS de la región O1s y Ti 2p para fotocatalizadores 0.5 wt.% Pt- TiO_2 preparados a con tiempos de irradiación de 15 a 240 min y bajo una intensidad de luz de 60 W/m^2 .

En la Tabla 3.4 se resumen los resultados de energías de enlace, la relación O/Ti y la fracción de Pt⁰ calculadas para las diferentes series de catalizadores analizados. Se encontró que la relación O/Ti estimada para el TiO₂ es menor que el valor estequiométrico O/Ti = 2; esto evidencia la presencia de cierta cantidad de vacantes de oxígeno en la superficie de este óxido. Este resultado está de acuerdo con lo reportado en estudios previos, donde se indica que el pre-tratamiento del TiO₂ con ácido sulfúrico y la posterior calcinación a alta temperatura (> 600 °C) da como resultado una superficie rica en vacantes de oxígeno [4,25].

En el caso de los catalizadores Pt-TiO₂, la relación O/Ti aumenta hasta valores cercanos a 2, esto sugiere que las vacantes de oxígeno se eliminan parcialmente durante el proceso de fotodeposición. De igual manera, se observó que esta relación aumenta con el tiempo de irradiación y es ligeramente menor en los catalizadores sintetizados con alta intensidad de luz (140 W/m²).

Tabla 3.4. Resultados del análisis por XPS.

Catalizador	Pt nominal (%)	Tiempo de irradiación (min)	Energía de Enlace (eV)		O/Ti	Pt (% at)	Pt ⁰	Pt ^{δ+}
			Ti 2p _{3/2}	O 1s				
TiO ₂	-	-	458.5	529.8	1.70	-	-	-
Pt-TiO ₂ (60W/m ²)	0.5	15	458.6	529.8	1.89	0.12	n.d	n.d
		120	458.4	529.6	1.91	0.12	n.d	n.d
	2	15	458.3	529.6	1.90	0.25	13	87
		120	458.6	529.9	1.92	0.20	63	37
Pt-TiO ₂ (140W/m ²)	0.5	15	458.5	529.9	1.87	0.15	n.d	n.d
		120	458.4	529.6	1.88	0.13	70	30
	2	15	458.4	529.6	1.83	0.31	51	49
		120	458.2	529.6	1.93	0.33	58	42

* n.d= no determinado

Así mismo, los análisis por XPS indicaron que el tiempo de irradiación no afecta significativamente la concentración atómica de platino en la superficie. Sin embargo, como se puede observar en la Tabla 3.4 el contenido de Pt en superficie (%at) aumenta con el contenido de metal y con la intensidad de la luz.

El estudio de la región Pt 4f por XPS permitió obtener información acerca del estado de oxidación de las especies de Pt adsorbidas en la superficie TiO₂. En los sistemas Pt-TiO₂, el estado de oxidación del metal es uno de los factores que tiene mayor influencia sobre las propiedades fotocatalíticas de estos materiales. Se ha reportado que el Pt⁰ es el estado de oxidación que resulta más favorable para el

mejoramiento de la actividad fotocatalítica [6]. La región Pt 4f está formada por un doblete que corresponde a las señales 4f_{7/2} y 4f_{5/2}. La energía de enlace de Pt 4f_{7/2} para el Pt metálico (Pt⁰) se encuentra a 70.5 eV, mientras que las formas oxidadas (Pt⁴⁺/Pt²⁺) aparecen a mayores energías de enlace con valores cercanos a 74.5 y 72.5 eV, respectivamente [5].

En la Figura 3.5 se muestran los espectros XPS para la región Pt 4f de los catalizadores 2 wt.% Pt-TiO₂ preparados a 60 W/m² y con tiempos de irradiación de 15 a 240 min. En el presente análisis todos los espectros se calibraron con el pico del C 1s a 284.6 eV. Como se puede observar, en las muestras preparadas con 15 y 30 min de tiempo de irradiación, el platino aparece a energías de enlace que corresponden al estado de oxidación 2+. Esto indica que tiempos de irradiación tan cortos no permiten una reducción eficiente del precursor metálico (H₂PtCl₆), con lo cual la mayoría del metal permanece en estado oxidado.

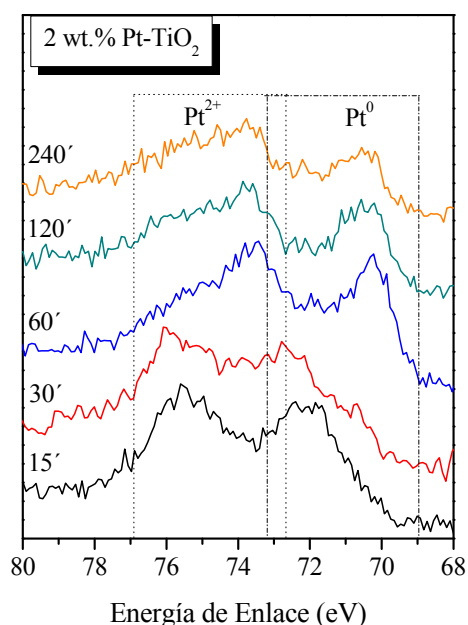


Figura 3.5. Espectros XPS de la región Pt 4f para fotocatalizadores 2 wt.% Pt-TiO₂ preparados con tiempos de irradiación de 15 a 240 min y una intensidad de luz de 60 W/m².

Por otra parte, para las muestras preparadas a tiempos de irradiación más largos, se observa claramente que el platino está presente en su estado metálico, aunque también se evidencia una cierta contribución de Pt²⁺. De acuerdo con lo reportado por Kozlova *et al.* [20] la energía de enlace del Pt 4f_{7/2} para tiempos de irradiación mayores

se desplaza ligeramente hacia energías de enlace menores comparada con el platino másico. Esto sugiere que existe una transferencia electrónica desde el TiO₂ al Pt, lo cual se considera como un estado del metal rico en electrones (Pt^{δ-}).

En el presente estudio se realizó una deconvolución de los dobletes Pt 4f_{7/2} y Pt 4f_{5/2} usando el software UNIFIT 2009 [28]. Se asumió una separación de 3.3 eV entre los dos componentes del doblete. Se usó un “background” de tipo Shirley, el cual fue sustraído de cada espectro. Para este análisis se tuvo en cuenta la señal Ti 3s con un máximo a 63 eV, ubicada cerca de la región Pt 4f. La deconvolución de los dobletes permitió hacer una estimación de las fracciones de Pt⁰/Pt²⁺ en las diferentes muestras analizadas. En la Figura 3.6 se muestra un ejemplo de la deconvolución realizada para los catalizadores 2 wt.% Pt-TiO₂ preparados a 60 W/m² y con 15 (A) y 120 min (B) de tiempo de irradiación. Se observa claramente que el contenido de Pt⁰ aumenta con el tiempo de irradiación.

La fracción de platino metálico estimada para las muestras analizadas se presenta en la Tabla 3.4. En los catalizadores 2 wt.% Pt-TiO₂ preparados a 60 W/m² se observó que la fracción de Pt⁰ aumenta notablemente con el tiempo de irradiación hasta 120 min alcanzando un valor cercano al 63%, este valor disminuye ligeramente para las muestras preparadas con 240 min de tiempo de irradiación. Debido al bajo contenido de metal en la serie de catalizadores 0.5 wt.% Pt-TiO₂, la relación señal-ruido es demasiado baja, lo cual no permitió hacer un análisis acertado de la región Pt 4f; sin embargo se podría asumir que esta serie de catalizadores presenta un comportamiento similar al observado para los catalizadores con mayor contenido de platino.

Se encontró también que el aumento en la intensidad de la iluminación hasta 140 W/m² produce un ligero incremento en el contenido de Pt⁰, en la serie de muestras preparadas con 0.5 wt.% de contenido nominal de platino (Tabla 3.4). Sin embargo, el aumento en la carga de metal hasta 2 wt.%, tendría un efecto negativo sobre la eficiencia del proceso de fotodeposición, ya que en esta serie, el contenido de platino en su estado metálico es menor comparado con su contraparte la serie preparada con 0.5 wt. % y con la serie de catalizadores preparados con una intensidad de luz más baja.

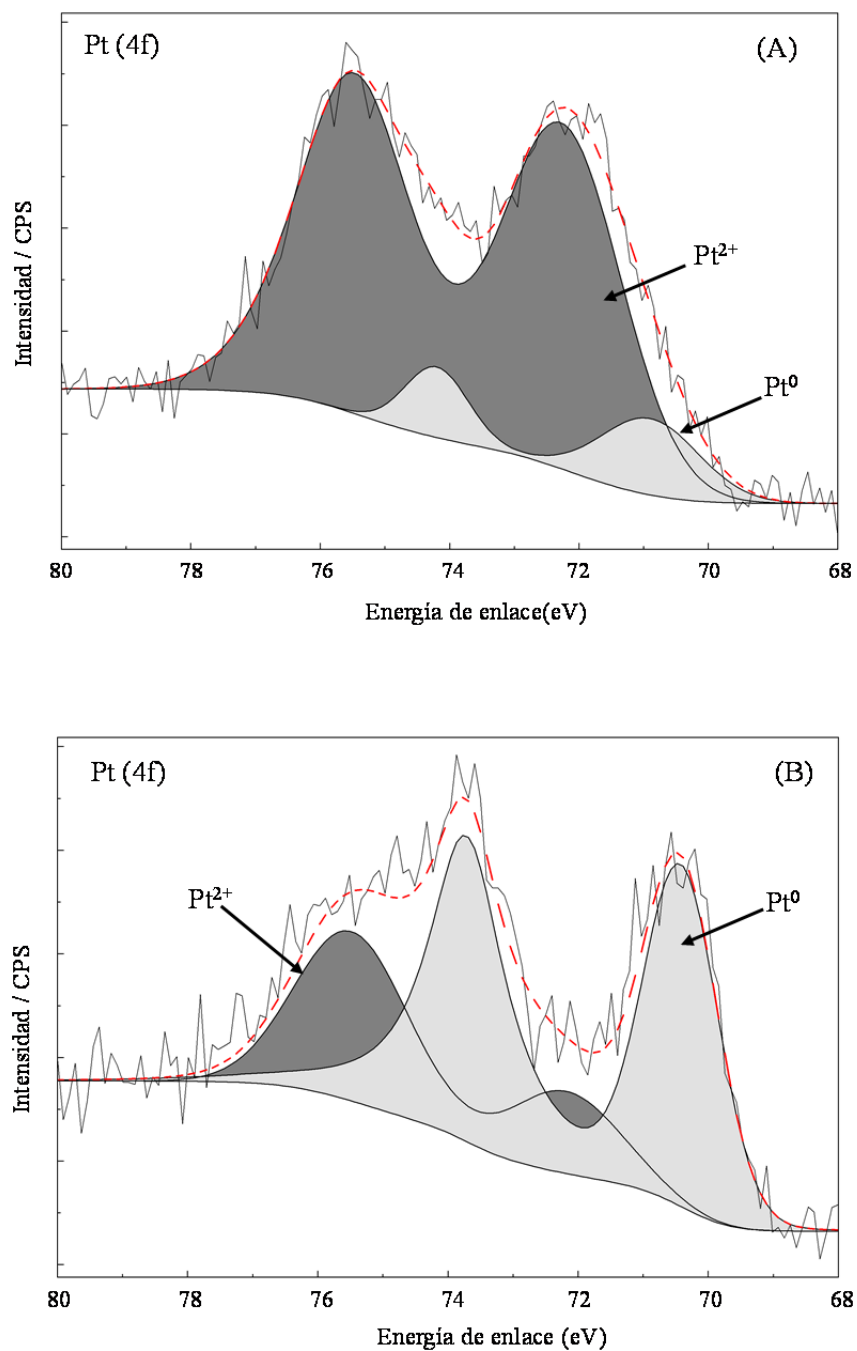


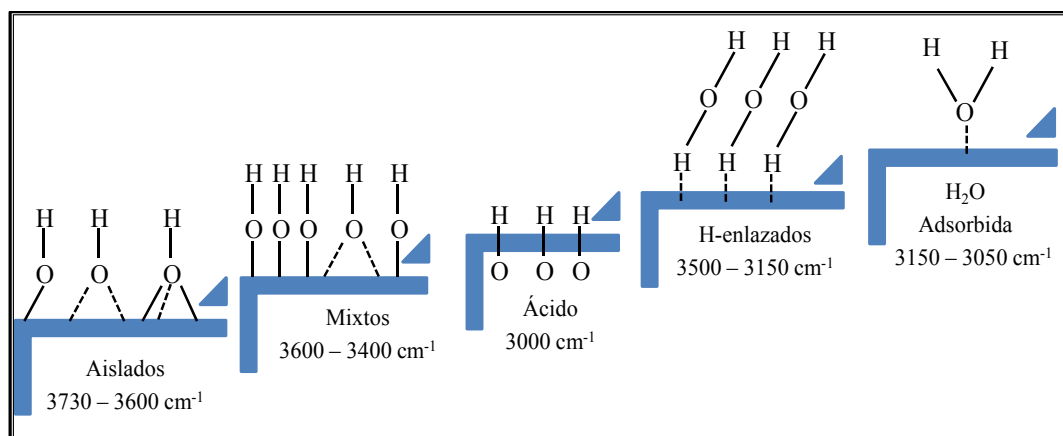
Figura 3.6. Deconvolución de los picos en la región Pt 4f para fotocatalizadores 2 wt.% Pt-TiO₂ preparados a 60 W/m². Tiempo de irradiación (A) 15 min y (B) 120 min.

3.2.1.9 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

A continuación se describe y analiza de manera detallada la información obtenida a partir de la caracterización espectroscópica de los diferentes catalizadores Pt-TiO₂ analizados en cada región del espectro IR.

3.2.1.9.1 Análisis FT-IR de la región 4000 – 2400 cm⁻¹. Grupos hidroxilo.

Se ha reportado ampliamente que la naturaleza y distribución de los grupos OH en la superficie del TiO₂ son en muchos casos, factores determinantes del comportamiento catalítico [29-31]; diferentes investigaciones se han orientado a la caracterización de estos grupos en la superficie de muchos óxidos metálicos, y especialmente en el TiO₂; de acuerdo con lo reportado en la literatura, los tipos y el rango IR donde aparecen los grupos OH superficiales se presentan en el esquema 3.1.



Esquema 3.1. Distribución de los grupos hidroxilo superficiales. Adaptado de J. Araña *et al.* [32].

Nuestros estudios por FT-IR confirman los resultados observados por XPS donde se detectó la presencia de grupos hidroxilo superficiales en todas las muestras evaluadas. Pero más allá de esto, el análisis de la región del espectro IR comprendida entre 4000 y 2400 cm⁻¹ permitió evaluar la distribución y el tipo de grupos hidroxilo superficiales presentes en los catalizadores estudiados.

En la Figura 3.7 se presenta el espectro FT-IR obtenido para el TiO₂ y se indican las especies presentes en la superficie de este óxido. Estas especies corresponden a: grupos hidroxilo aislados (OH_(a)) y superficiales o H-enlazados (OH_(s)); es decir aquellos OH situados en las regiones más uniformes de la superficie; agua adsorbida y grupos sulfato.

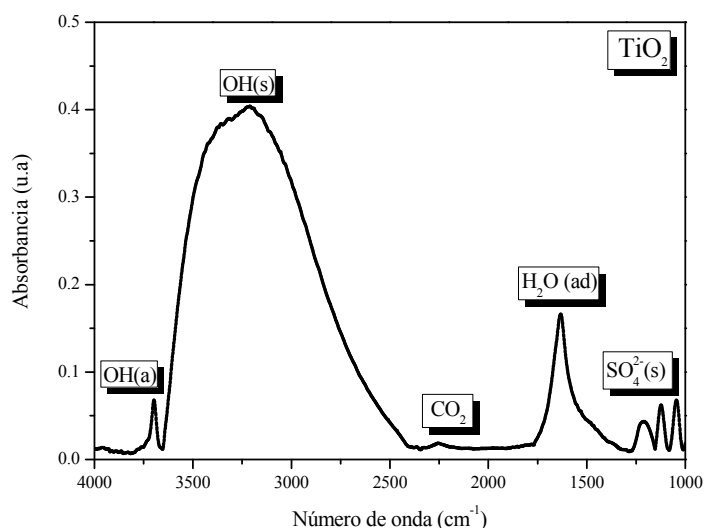
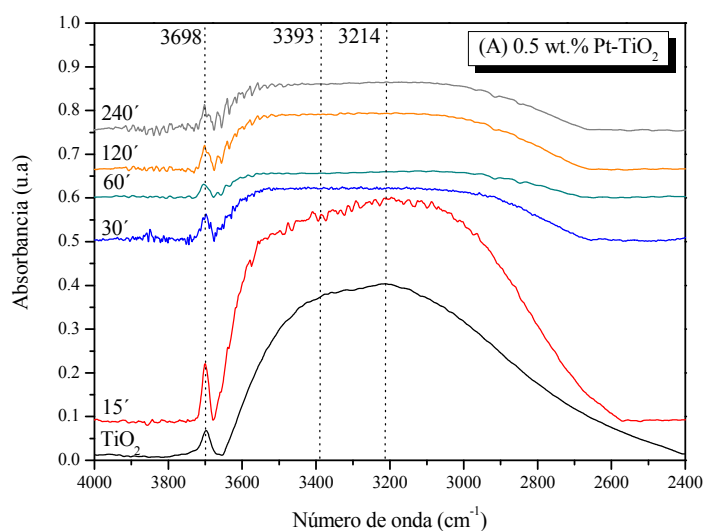


Figura 3.7. Espectro FT-IR para el TiO₂.

En la región comprendida entre 3500 y 3150 cm⁻¹ (Figura 3.7), se pueden identificar los grupos hidroxilo H-enlazados. En esta región se observan dos bandas: una ubicada a 3393 cm⁻¹, que se puede asignar a interacciones Ti-OH y otra centrada a 3214 cm⁻¹ que se atribuye a interacciones Ti-OH₂ del agua adsorbida [33].

En la Figura 3.8 se presenta una comparación de los espectros obtenidos para los fotocatalizadores TiO₂ y Pt-TiO₂ sintetizados a 60 W/m², con diferentes tiempos de irradiación y contenido de metal.



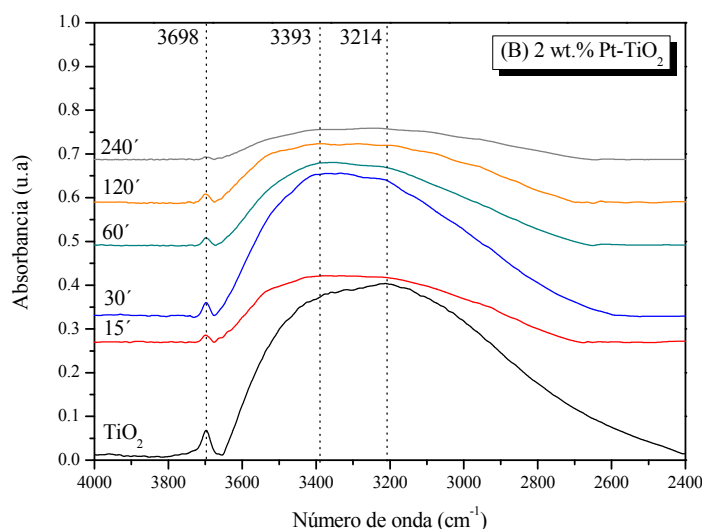


Figura 3.8. Espectros FT-IR para los fotocatalizadores Pt-TiO₂ preparados a 60 W/m², con contenido nominal de Pt de 0.5 y 2 wt.% y tiempos de irradiación de 15 a 240 min.

Como se puede observar, en todas las muestras analizadas se detecta una banda ubicada a 3698 cm⁻¹; esta banda corresponde a los grupos hidroxilo aislados. En la serie de catalizadores 0.5 wt.% Pt-TiO₂ se observó un ligero incremento en la intensidad relativa de esta banda para la muestra preparada con 15 min de tiempo de irradiación, comparada con el TiO₂. Sin embargo, como se aprecia en la Figura 3.8 (A), al aumentar el tiempo de irradiación disminuye progresivamente la hidroxilación superficial, observándose así, que en la muestra preparada con 15 min de tiempo de irradiación se modifican inicialmente los grupos hidroxilo H-enlazados (región IR 3500 – 3150 cm⁻¹) y a tiempos de irradiación mayores también se modifican los grupos OH aislados (3698 cm⁻¹).

En general se observa que los catalizadores 0.5 wt.% Pt-TiO₂ preparados con tiempos de irradiación más largos presentan una menor cantidad de grupos OH aislados y H-enlazados. Los catalizadores preparados con baja intensidad de luz y 2 wt.% de contenido nominal de Pt (Figura 3.8 (B)), presentan una menor cantidad de grupos OH aislados que las muestras preparadas con menor contenido de metal y que el TiO₂.

Para la serie de catalizadores preparados a 140 W/m² (Figura 3.9), se observó una tendencia similar a la descrita para la serie de muestras obtenidas a 60 W/m².

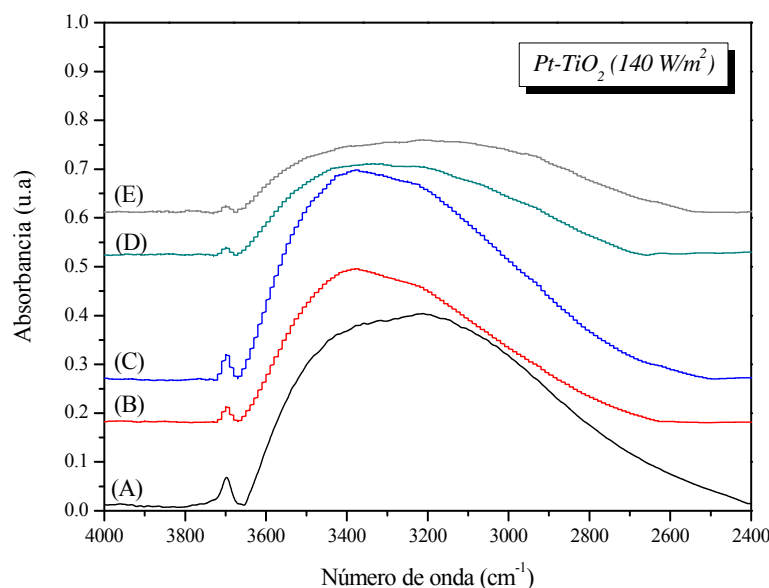


Figura 3.9. Espectros FT-IR para los fotocatalizadores Pt-TiO₂ preparados a 140 W/m². (A) TiO₂; (B) 0.5 wt.% Pt 15 min; (C) 0.5 wt.% Pt 120 min; (D) 2 wt.% Pt 15 min y (E) 2 wt.% Pt 120 min.

Los resultados obtenidos por FT-IR se pueden correlacionar con las observaciones realizadas por SEM y TEM que se describieron anteriormente (Tablas 3.3 y 3.4). El análisis microscópico permitió observar que en las muestras 0.5 wt.% Pt-TiO₂ (baja intensidad de luz), existe un gran número de partículas de Pt distribuidas homogéneamente sobre la superficie del TiO₂. La superficie del catalizador se encuentra cubierta en gran medida por las partículas metálicas, lo que podría explicar el hecho de que en estos catalizadores se modifiquen principalmente los grupos hidroxilo H-enlazados, ya que estos grupos están presentes en las regiones más uniformes de la superficie.

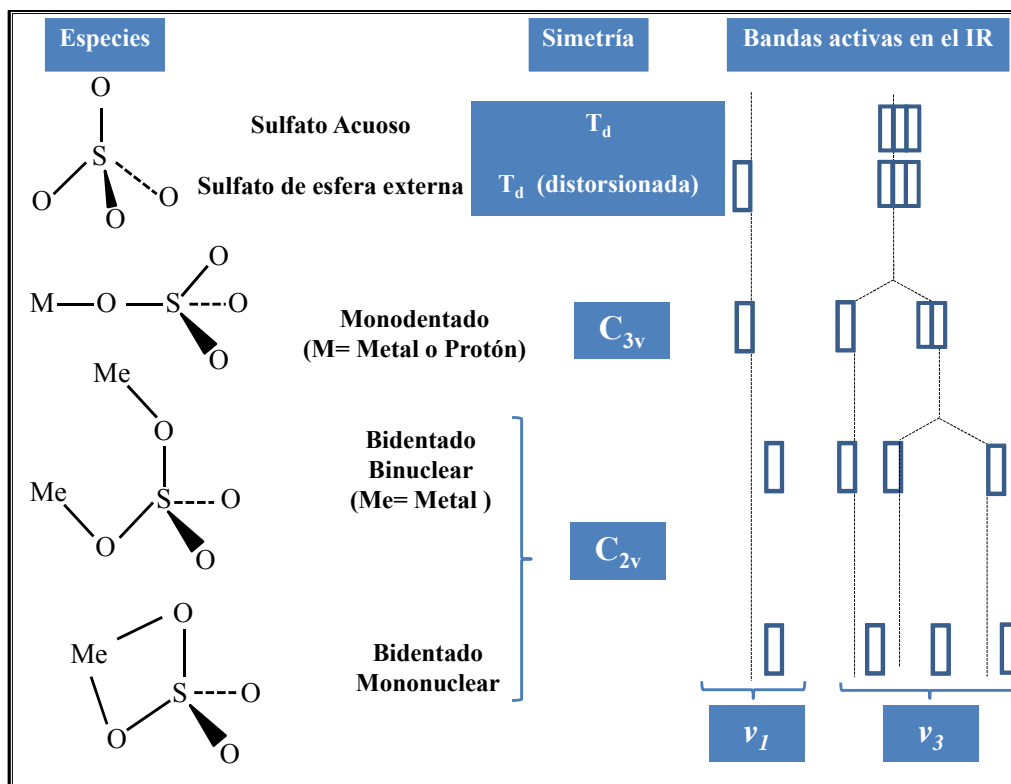
En el caso de las muestras preparadas con mayor contenido de metal y/o intensidad de luz, se observó que las partículas metálicas se encuentran formado agregados de gran tamaño, esto ocasiona que la modificación de la distribución de los grupos hidroxilo sea más heterogénea.

3.2.1.9.2 Análisis FT-IR de la región 1300 – 1000 cm⁻¹. Grupos Sulfato.

El número y la posición de las bandas que aparecen en la región media del espectro infrarrojo son un indicativo de la simetría de los complejos formados por los grupos sulfato. Los sulfatos tienen dos vibraciones características en el infrarrojo, estas son: las bandas correspondientes a la elongación simétrica no degenerada (ν_1) (*nondegenerate symmetric stretching*) y al estiramiento asimétrico triplemente

degenerado (ν_3) (*triply degenerate asymmetric stretching*) [34,35]. Cuando se encuentra como anión libre en solución, el grupo sulfato presenta una simetría tetraédrica y pertenece al grupo puntual T_d . Por lo general, para esta simetría, se observa una única banda correspondiente a un estiramiento triplemente degenerado ($\nu\nu_3$) ubicada aproximadamente a 1100 cm^{-1} . Teniendo en cuenta que los complejos de esfera externa (*outer-sphere complexes*) retienen sus aguas de hidratación y no forman enlaces químicos superficiales, es de esperarse que la simetría de los complejos de sulfato de esfera externa sea similar a la de un sulfato acuoso. Sin embargo, una distorsión debida a efectos electrostáticos puede desplazar la banda ν_3 hacia números de onda mucho mayores y ocasionar a la vez que la banda ν_1 sea activa en el IR. Si el sulfato está presente como un complejo de esfera interna, la simetría se reduce. Como resultado de esto, la banda ν_1 se transforma en activa en el IR y la banda ν_3 se divide en más de una banda.

En el caso de un complejo superficial monodentado de esfera interna, la simetría correspondiente sería de tipo C_{3v} , similar a la que se observa en la adsorción de sulfatos sobre la hematita [35]. La banda ν_3 se divide en dos bandas, una a mayor número de onda y otra a menor número de onda, la banda ν_1 se transforma en una banda completamente activa ubicada a 975 cm^{-1} . Por el contrario, si el sulfato forma un complejo superficial binuclear bidentado, la simetría se reduce aún más a C_{2v} , y la banda ν_3 se divide en tres bandas ubicadas entre 1050 cm^{-1} y 1250 cm^{-1} ; mientras que la banda ν_1 se desplaza hacia cerca de 1000 cm^{-1} . La relación entre la simetría de los complejos superficiales de los sulfatos y el espectro infrarrojo resultante se resume en el Esquema 3.2.



Esquema 3.2. Relación entre la simetría molecular de los complejos que pueden formar los sulfatos y los espectros infrarrojos que estos producen. Adaptado de Peak *et al.* [35].

En correlación con los resultados obtenidos por XRF, los análisis por FT-IR realizados en el presente trabajo también permitieron detectar la presencia de grupos sulfato en las muestras analizadas. De igual manera fue posible evaluar el tipo de simetría de los grupos sulfato presentes en la superficie de los catalizadores. En la Figura 3.10 se presentan los espectros FT-IR obtenidos en la región entre 1300 y 1000 cm^{-1} para los fotocatalizadores TiO₂ y Pt-TiO₂ preparados a 60 W/m². Como se puede observar, en el espectro del TiO₂ se detectan tres bandas claramente definidas, ubicadas a 1045, 1124 y 1214 cm^{-1} . Teniendo en cuenta los resultados teóricos explicados anteriormente, esta división de la banda ν_3 en tres bandas a mayores números de onda indica la presencia de un complejo de sulfatos de tipo binuclear bidentado de simetría C_{2v} en este catalizador [35,36].

Como se puede observar en la Figura 3.10, en las muestras platinizadas se detectan cuatro bandas, la aparición de estas bandas puede indicar una coordinación de tipo bidentado; sin embargo la cuarta banda también puede reflejar la formación de un bisulfato u otras estructuras protonadas [36]. Se observó también que la intensidad relativa de las bandas IR, es considerablemente menor en las muestras platinizadas

preparadas con mayor contenido de metal (2 wt.%), lo mismo que en los catalizadores preparados a 140 W/m^2 (espectros no incluidos).

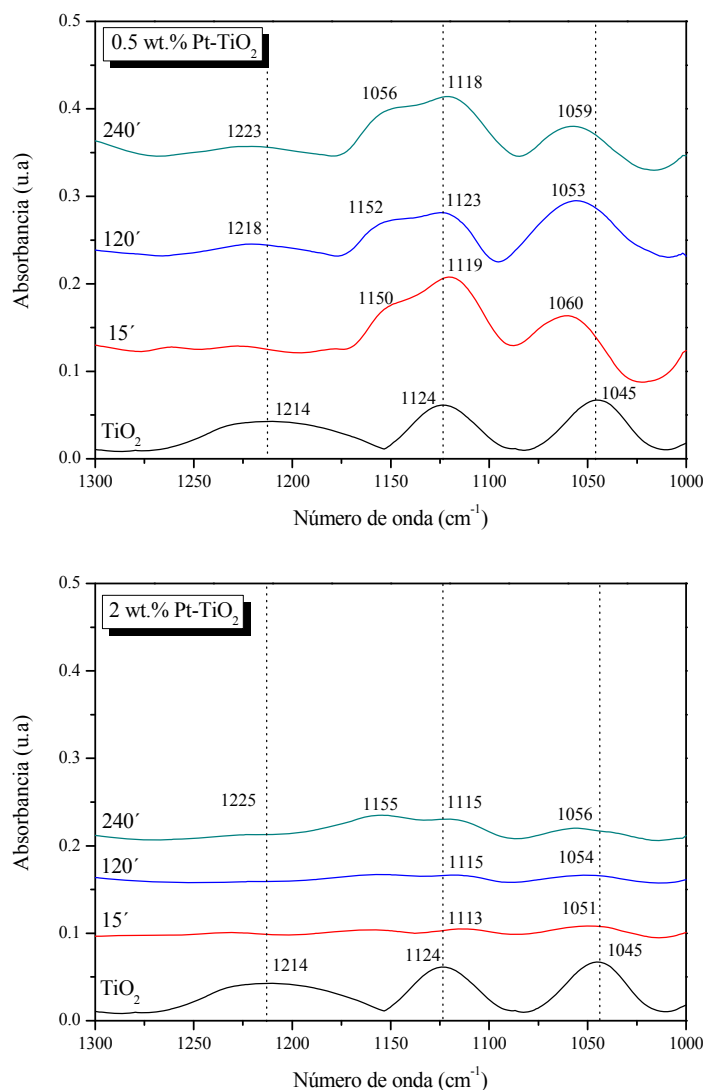


Figura 3.10. Grupos sulfato en la superficie de los fotocatalizadores Pt- TiO_2 preparados a 60 W/m^2 , con 0.5 y 2 wt.% de contenido de Pt y el tiempos de irradiación de 15, 120 y 240 min.

3.2.1.9.3 Análisis FT-IR de los Centros de Brönsted y Lewis.

El amoniaco es la molécula que se usa con mayor frecuencia para evaluar la acidez de diferentes superficies, ya que este puede interactuar con los centros ácidos de Brönsted (a través de la formación de iones amonio) y con los centros ácidos de Lewis (formando uniones ácido-base) [37,38]. El amoniaco es una molécula pequeña, lo que la hace adecuada para realizar un sondeo cuantitativo y/o cualitativo de casi todos los centros ácidos en óxidos micro, meso y macro-porosos [39].

Desde el punto de vista espectroscópico, las especies protonadas (iones de amonio) y el amoníaco unido por coordinación, presentan diferentes deformaciones y vibraciones de alargamiento N-H. El ion amonio muestra absorciones características a 1450 y 3300 cm^{-1} , mientras que las moléculas de amoníaco unidas por coordinación absorben a 1250 , 1630 y 3300 cm^{-1} . En general, las vibraciones de deformación (modos de flexión) a 1450 y 1630 cm^{-1} son indicadores fiables de la presencia de amoníaco protonado y unido por coordinación (NH_3) respectivamente [38,40].

En el presente trabajo se analizaron los centros de Brönsted y Lewis presentes en los diferentes materiales estudiados por espectroscopia FT-IR. En la Figura 3.11 se muestra el espectro del fotocatalizador TiO_2 obtenido después de 30 min de impregnación con amoníaco; en el mismo se indica la ubicación de las bandas IR en el rango entre 1550 y 1150 cm^{-1} correspondientes a los centros activos. Se observan tres bandas, la primera de ellas ubicada a 1450 cm^{-1} , una segunda banda casi imperceptible a 1331 cm^{-1} y otra a 1222 cm^{-1} . Estas bandas se asignan a centros de Brönsted, centros de ruptura (breaking centers) y centros de Lewis, respectivamente.

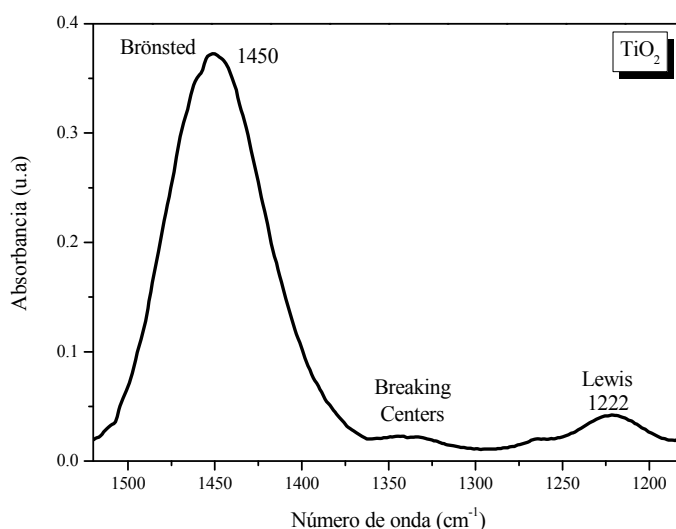


Figura 3.11. Espectro FT-IR del TiO_2 . Caracterización de centros de Brönsted y Lewis.

En la Figura 3.12 se presentan los espectros FT-IR de la adsorción de NH_3 obtenidos para la serie de catalizadores Pt- TiO_2 preparados a 60 W/m^2 , con diferente contenido de metal y tiempo de irradiación. Para el catalizador TiO_2 se observa que la intensidad relativa de la banda correspondiente a los centros de Brönsted es mucho mayor que para las muestras platinizadas. Se observó también que hay un ligero

incremento en la intensidad de la banda asignada a los centros de ruptura con el aumento en el tiempo de deposición y con el contenido de Pt. Este aumento en la intensidad es más notorio en todos los casos en los catalizadores sintetizados con 120 min de tiempo de irradiación.

Los catalizadores preparados a 140 W/m² presentan un comportamiento similar al observado en los materiales preparados con menor intensidad de luz; sin embargo en esta serie de muestras se encontró que la banda asignada a los centros de Lewis se desplaza hacia números de onda menores respecto de lo observado en el TiO₂ y en la serie de muestras platinizadas preparadas con menor intensidad de luz. Lo anterior puede indicar que los catalizadores de la serie obtenida a 140 W/m², presentan un carácter ácido ligeramente menor que las demás muestras analizadas.

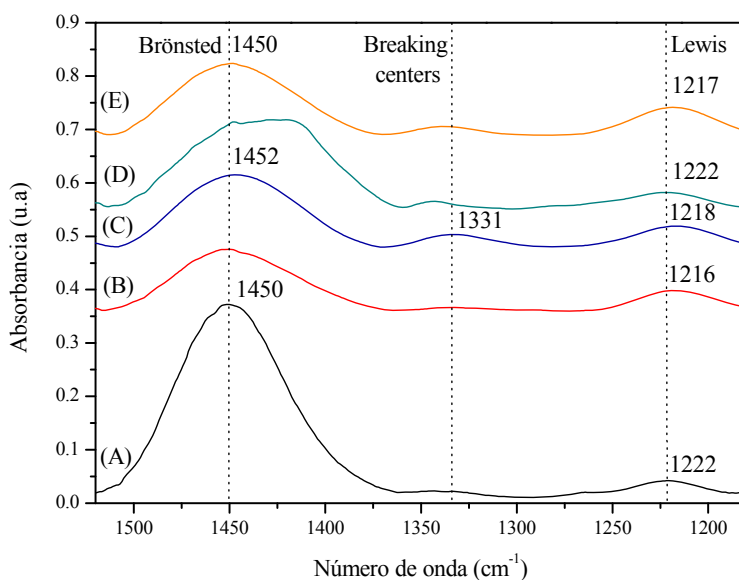


Figura 3.12. Caracterización de centros activos en los fotocatalizadores Pt-TiO₂ preparados a 60 W/m². (A) TiO₂; (B) 0.5 wt.% Pt 15 min; (C) 0.5 wt.% Pt 120 min; (D) 2 wt.% Pt 15 min y (E) 2 wt.% Pt 120 min.

Se ha reportado que el NH₃ se puede adsorber sobre centros de Lewis y Brønsted [40]. Según lo observado en el presente estudio, y teniendo en cuenta lo reportado en la literatura, se puede decir que las especies NH₃ se adsorben sobre los catalizadores TiO₂ y Pt-TiO₂, de dos formas: NH₃ coordinado sobre centros ácidos de Lewis y NH₃ protonado (NH₄⁺) sobre centros ácidos de Brønsted (banda a 1450 cm⁻¹). La formación de los centros de ruptura tiene lugar cuando en la superficie existen centros ácidos de

Brönsted y Lewis próximos entre sí donde tenga lugar la reacción de ruptura de la molécula de agua.

Kijlstra *et al.* [41] han estudiado la adsorción de NH₃ sobre catalizadores Mn/Al₂O₃, estos autores han encontrado que debido a la extracción de H del NH₃ coordinado, pueden formarse especies –NH₂. El NH₃ coordinado y las especies –NH₂ estarían presentes sobre centros Mn³⁺ y Al³⁺, mientras los iones NH₄⁺ se observan predominantemente sobre el soporte Al₂O₃. Un mecanismo similar podría usarse para explicar lo observado en el presente estudio, en la adsorción de NH₃ sobre TiO₂ y sobre las muestras platinizadas.

Como se describió anteriormente, y como se muestra en las Figuras de la 3.11 a la 3.13, la intensidad relativa de la banda asignada a los centros Brönsted (1450 cm⁻¹) es mucho mayor en el dióxido de titanio que en las muestras platinizadas, esta banda se ha asignado a especies NH₄⁺, lo que indicaría que este ion se adsorbe de manera preferencial sobre el TiO₂. En el caso de los catalizadores Pt-TiO₂ se podría decir que, similar a lo reportado por Kijlstra *et al.* el NH₃ coordinado y las especies –NH₂ se formarían sobre los centros metálicos.

El mecanismo general para la adsorción del NH₃ sobre los fotocatalizadores TiO₂ y Pt-TiO₂, se puede representar según la siguiente ecuación, donde M se refiere a los centros de adsorción:



De manera similar, la ruptura de la molécula de agua se puede expresar así:



3.2.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS FOTOCATALIZADORES Au-TiO₂

3.2.2.1 Difracción de rayos-X (XRD)

La Figura 3.13 muestra los difractogramas de los fotocatalizadores Au-TiO₂ preparados a 0.15 W/m² de intensidad de luz, con diferente contenido de metal y 120 min de tiempo de irradiación. En todas las muestras analizadas, se identificó a la anatasa como la única fase cristalina presente. Para las muestras preparadas con un contenido de Au superior al 1% se observa un pico correspondiente al plano (200) del oro metálico

ubicado en la posición 2θ de 44° . En la Figura 3.15 no se incluyen los difractogramas de muestras preparadas con tiempos de fotodeposición diferentes, sin embargo todas ellas presentan la misma estructura cristalina.

Los valores de tamaño de cristalito de anatasa se presentan en la Tabla 3.6. Se encontró un valor de 20 ± 1 nm para todas las muestras sin cambios apreciables con la fotodeposición de oro, el contenido de metal o el tiempo de irradiación.

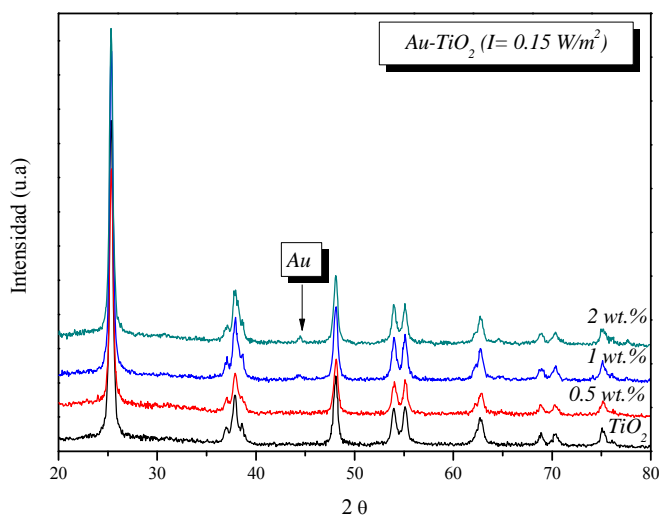


Figura 3.13 Difractogramas de rayos-X de fotocatalizadores TiO_2 y Au-TiO_2 preparados con diferente contenido de metal y 120 min de tiempo de irradiación.

3.2.2.2 Espectroscopia Raman

Similar a los resultados descritos anteriormente para los catalizadores platinizados, en los materiales Au-TiO_2 no se observaron bandas características de la fase rutilo (Figura 3.14), corroborando así los resultados obtenidos por XRD, los cuales dan cuenta de la efectividad del proceso de sulfatación que permite estabilizar la fase anatasa durante la calcinación del TiO_2 y su posterior metalización [15,23,25].

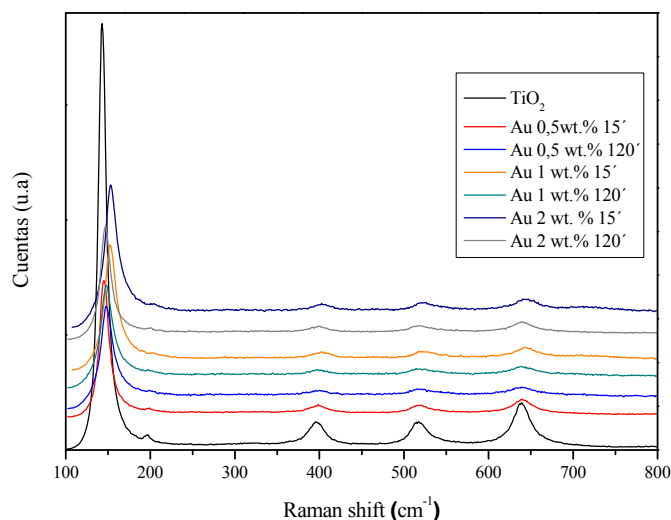


Figura 3.14 Espectros Raman de fotocatalizadores TiO₂ y Au-TiO₂ preparados a 140 W/m² con contenidos de metal de 0.5 a 2 wt.% y tiempos de irradiación de 15 y 120 min.

3.2.2.3 Superficie Específica (S_{BET})

Los valores S_{BET} de los catalizadores Au-TiO₂ analizados se presentan en la Tabla 3.6. Estos valores se encuentran en el rango entre 58 y 60 m²/g. En todas las series de muestras analizadas se observó una ligera disminución de la S_{BET} con el tiempo de irradiación hasta 60 min, luego la superficie específica aumenta un poco para los fotocatalizadores preparados con 240 min.

Tabla 3.6. Resultados de caracterización. Tamaño de cristalito de anatasa, S_{BET} , contenido de Au y valores de band gap para los fotocatalizadores Au-TiO₂.

Catalizador	Au nominal (%)	Tiempo de irradiación (min)	Tamaño de cristalito Anatasa (nm)	S_{BET} (m ² /g)	Au (wt.%)	Band gap (eV)
TiO ₂	-	-	20	58	-	3.20
Au-TiO ₂ (0.15 W/m ²)	0.5	15	20	50	0.29	3.19
		30	21	49	0.29	3.20
		60	21	47	0.27	3.23
		120	19	48	0.32	3.24
		240	21	45	0.33	3.20
	2	15	21	43	0.28	3.26
		30	21	45	0.32	3.25
		60	22	30	0.52	3.25
		120	20	50	0.77	3.23
		240	21	51	0.98	3.20

Cont. Tabla 3.6						
Catalizador	Au nominal (%)	Tiempo de irradiación (min)	Tamaño de cristalito Anatasa (nm)	S _{BET} (m ² /g)	Au (wt.%)	Band gap (eV)
Au-TiO ₂ (140W/m ²)	0.5	15	21	54	0.36	3.20
		30	18	65	0.41	3.20
		60	19	60	0.53	3.22
		120	20	46	0.45	3.21
		240	18	61	0.24	3.20
	2	15	20	50	1.55	3.31
		30	21	46	1.43	3.30
		60	21	45	1.72	3.29
		120	20	47	1.56	3.30
		240	22	48	1.73	3.30

3.2.2.4 Fluorescencia de Rayos-X (XRF)

La cantidad total de oro fotodepositado sobre el TiO₂ se midió por XRF, los valores correspondientes se muestran en la Tabla 3.6. Como se puede observar, la cantidad de oro fotodepositado es más cercana al contenido nominal en los catalizadores preparados con alta intensidad de luz (140 W/m²), estos valores no cambian sustancialmente con el tiempo de irradiación. Por el contrario, en las muestras preparadas a 0.15 W/m², la cantidad de oro depositada es notablemente menor que la cantidad teórica para todos los contenidos nominales estudiados. Sin embargo, el contenido de metal aumenta con el tiempo de fotodeposición especialmente para las muestras con 2 wt.% de contenido nominal de Au.

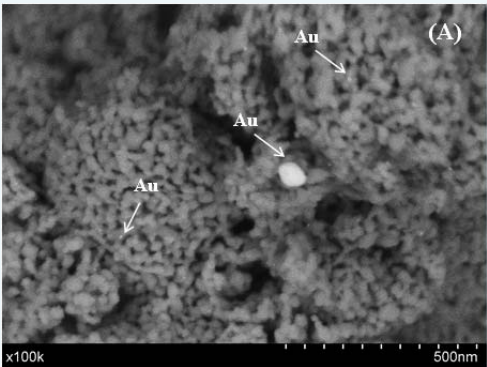
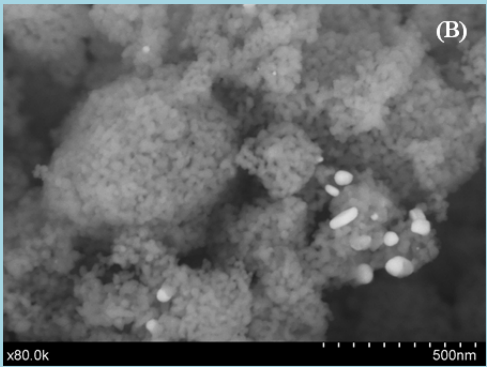
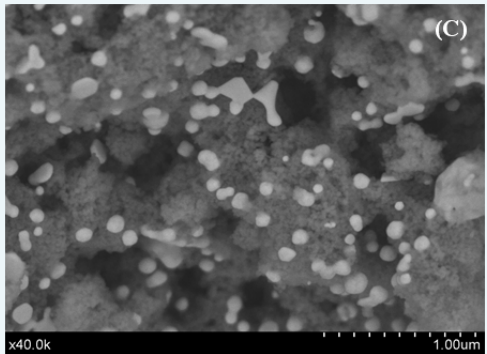
Los análisis por XRF también mostraron cierto contenido cloro, la cantidad (porcentaje en peso) de este elemento para las muestras preparadas con alta intensidad de luz está comprendida entre 0.00 y 0.02%; siendo ligeramente mayor en las muestras preparadas con baja intensidad de luz (0.04–0.05%). También se detectó una cantidad baja de azufre remanente del pre-tratamiento de sulfatación, este contenido oscila en las diferentes series de muestras entre 0.10 y 0.16%.

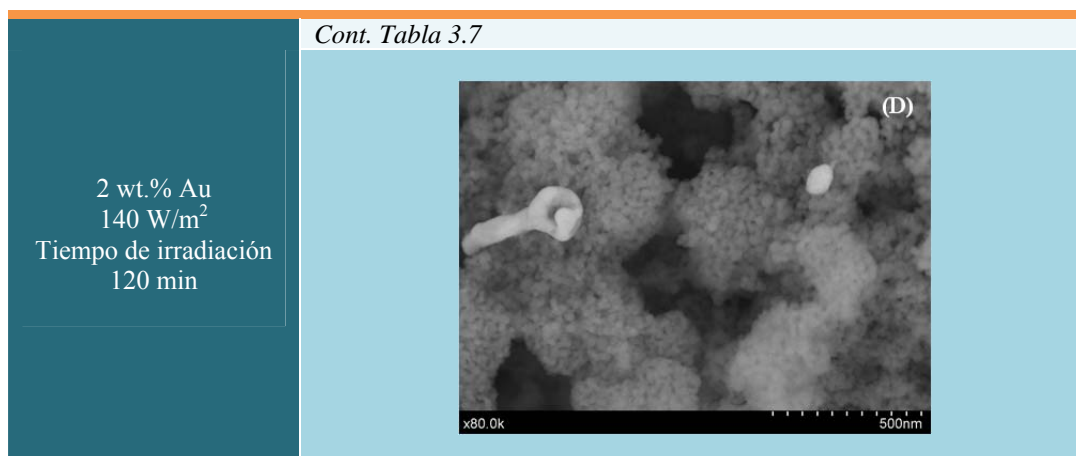
3.2.2.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de los depósitos de oro en las diferentes muestras se estudió por SEM. En la Tabla 3.7 se muestran algunas micrografías seleccionadas para las diferentes series de muestras Au-TiO₂ preparadas con alta y baja intensidad de luz. Se observa que las partículas de oro se encuentran distribuidas heterogéneamente sobre la superficie del TiO₂, con zonas que presentan alta concentración de depósitos de oro y

otras relativamente vacías. Se observa claramente que el tamaño de los depósitos de oro aumenta con el aumento en el tiempo de irradiación, con la intensidad de la luz y con el contenido de metal. En las muestras preparadas con alta intensidad de luz y 2 wt.% de contenido nominal de oro, se evidencia la formación de agregados de partículas de gran tamaño que pueden superar los 100 nm.

Tabla 3.7 Morfología de los fotocatalizadores Au- TiO_2 . Imágenes SEM

Condiciones de Síntesis	Morfología
0.5 wt.% Au 0.15 W/m^2 Tiempo de irradiación 15 min	
0.5 wt.% Au 0.15 W/m^2 Tiempo de irradiación 120 min	
2 wt.% Au 140 W/m^2 Tiempo de irradiación 15 min	



3.2.2.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El análisis de las muestras por TEM, permitió hacer una estimación del tamaño de las partículas de oro en los fotocatalizadores Au-TiO₂. En la Tabla 3.8 se muestran algunas imágenes TEM seleccionadas y la distribución de tamaño de partícula metálica correspondiente a las muestras presentadas. Similar a lo observado por SEM, se encontró que el tamaño de partícula aumenta con el tiempo de irradiación, la intensidad de la luz y el contenido de metal. Para el caso de los catalizadores preparados con baja intensidad de luz (0.15 W/m²), el tamaño de partícula se encuentra en un rango entre 10-11 nm y 11-12 nm para las muestras preparadas con 15 y 120 min de tiempo de irradiación respectivamente. En los catalizadores 0.5 wt.% Au-TiO₂ preparados con alta intensidad de luz, se encontró un tamaño medio de partícula metálica de 35 y 45 nm para las muestras obtenidas con 15 y 120 min de tiempo de irradiación respectivamente.

Los resultados derivados de los análisis por XRF, TEM y SEM han indicado que en los catalizadores Au-TiO₂ preparados por iluminación con alta intensidad de luz (140 W/m²), se lleva a cabo la reducción de una gran cantidad del precursor metálico de manera muy rápida; de esta manera la mayoría del oro se deposita durante los primeros 15 min. Bajo estas condiciones experimentales el oro se distribuye de manera muy heterogénea y presenta agregados de partículas con tamaños de cerca de 100 nm.

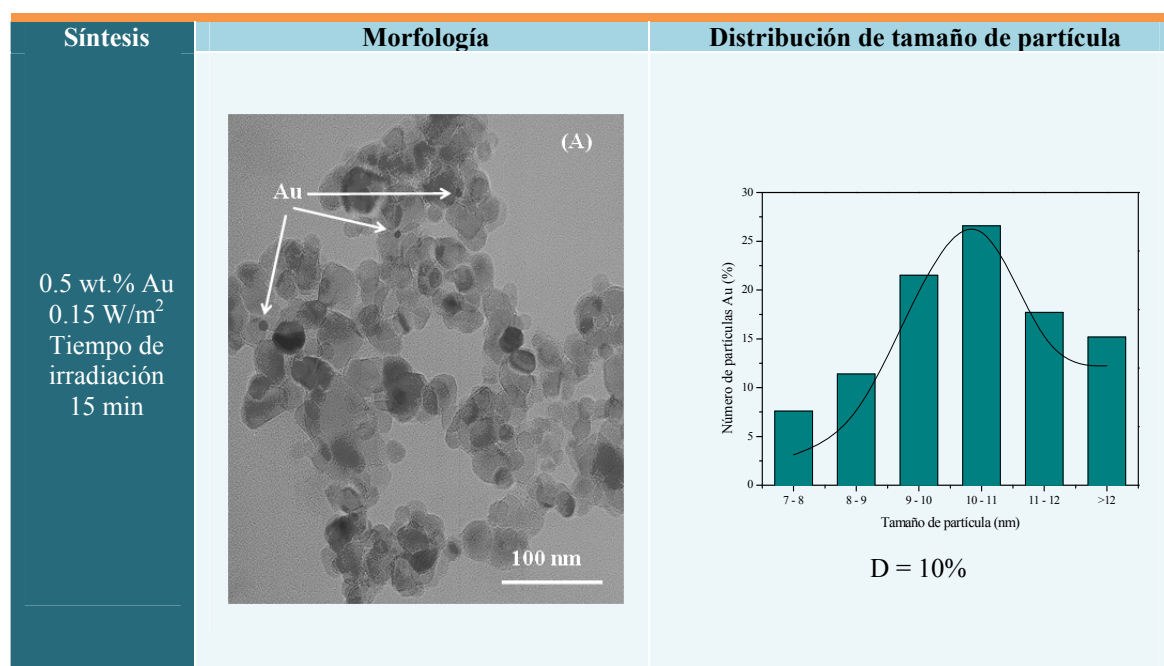
Kydd *et al.* [42] han explicado que el crecimiento de los depósitos de oro durante la fotodeposición se lleva a cabo según el siguiente mecanismo: (i) Las partículas de oro nuclean sobre la superficie del TiO₂, de manera preferencial sobre las vacantes de oxígeno donde existe una gran densidad electrónica; (ii) con la iluminación, los electrones fotogenerados migran desde el TiO₂ hacia las partículas de oro para equilibrar los niveles de Fermi correspondientes. Este flujo de electrones hacia las

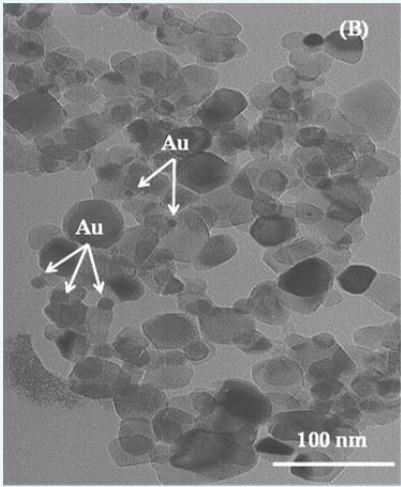
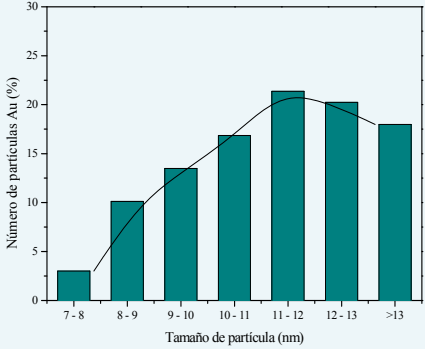
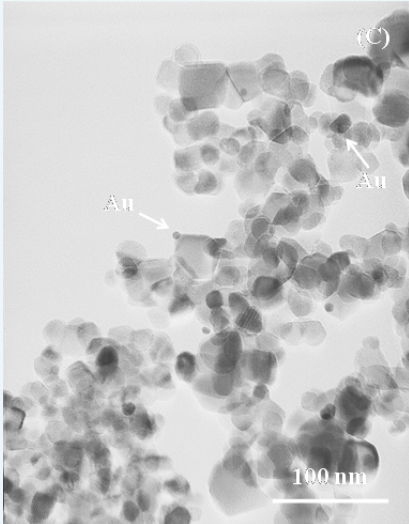
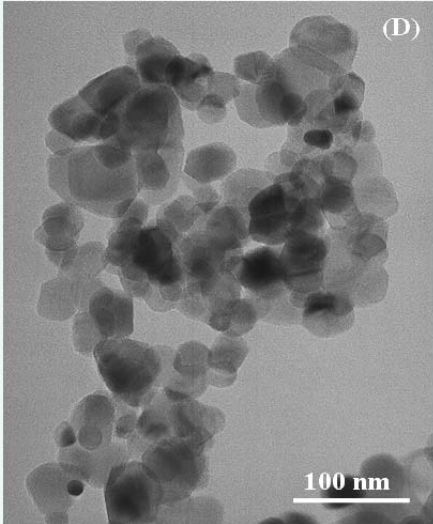
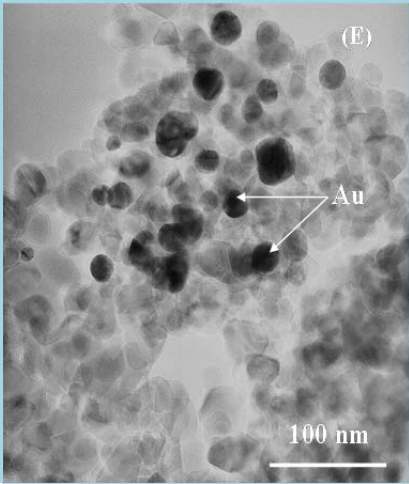
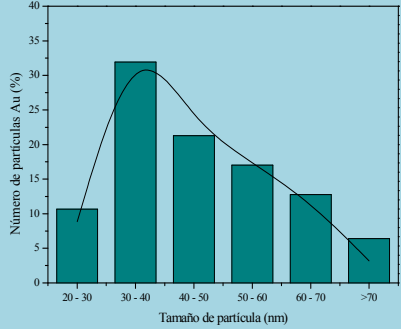
partículas de oro, crea un campo eléctrico alrededor de las partículas. Las especies de oro del precursor metálico en medio acuoso y bajo condiciones ácidas se adsorben de manera preferencial en lugar de crear nuevos sitios de nucleación. Por lo tanto, la fotodeposición de oro se lleva a cabo más fácilmente sobre partículas de oro ya depositadas, con el correspondiente crecimiento de los depósitos metálicos. (iii) Con la iluminación y la correspondiente formación de radicales OH•, la oxidación parcial y la disolución de pequeños depósitos de oro se pueden llevar a cabo a través de un nuevo proceso de re-deposición sobre otros depósitos de oro, haciéndolos crecer aún más [43].

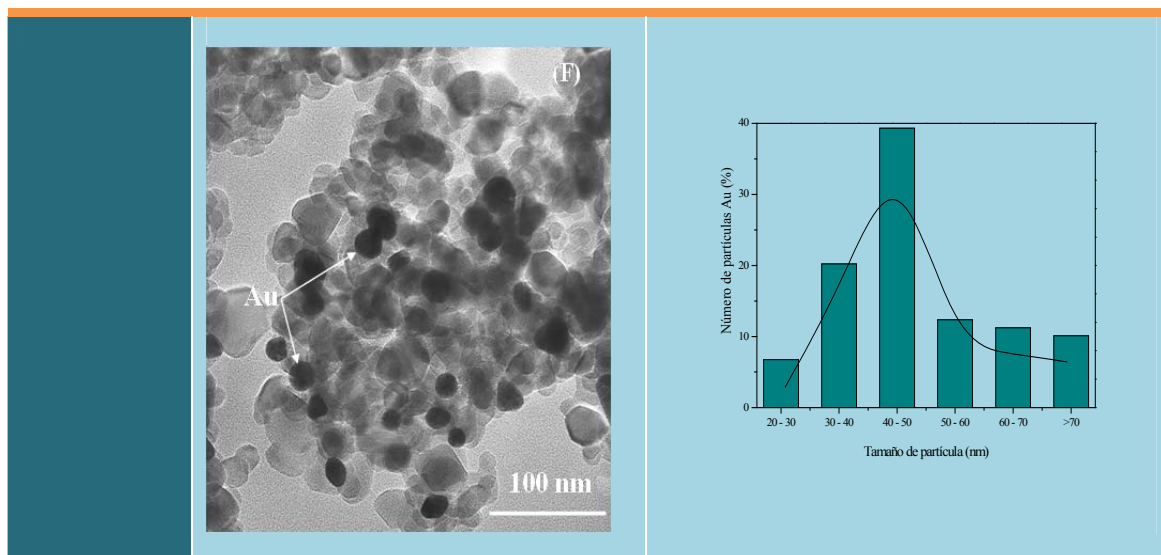
El mecanismo explicado anteriormente, puede ocurrir de manera más rápida cuando la fotodeposición se lleva a cabo con alta intensidad de luz, debido al gran número de fotones presentes, esto explicaría por qué en los catalizadores preparados bajo estas condiciones se pueden encontrar depósitos de oro de gran tamaño incluso desde los primeros minutos de fotodeposición. De igual manera, una mayor concentración inicial del precursor metálico podría intensificar estos efectos.

Cuando la fotodeposición se lleva a cabo con baja intensidad de luz (0.15 W/m²), existe una disminución sustancial en el número de fotones, lo cual hace que el proceso ocurra de manera más lenta y por lo tanto se pueden obtener catalizadores Au-TiO₂ con depósitos de oro de menor tamaño y con una mejor dispersión.

Tabla 3.8. Tamaño de partícula de Au en catalizadores Au-TiO₂. Imágenes TEM



<p>0.5 wt.% Au 0.15 W/m² Tiempo de irradiación 120 min</p>	Cont. Tabla 3.8	
		 <p>D = 9%</p>
Distribución de tamaño de partícula no calculada		
<p>2 wt.% Au 0.15 W/m² Tiempo de irradiación (C) 15 min (D) 120 min</p>		
		
Cont. Tabla 3.8		



3.2.2.7 Espectroscopia UV-vis DRS

En la Figura 3.15 se muestran los espectros UV-vis DRS de diferentes series de catalizadores 0.5 y 2 wt.% Au-TiO₂ preparados a 0.15 y 140 W/m², y con 15 y 120 min de tiempo de irradiación. En la parte superior derecha de esta figura se incluyen algunas fotografías de estos catalizadores, donde se observan los cambios de color con el aumento en el tiempo de irradiación y el contenido de Au. Las muestras obtenidas con mayores tiempos de irradiación, mayor intensidad de luz y mayor contenido de metal presentan un color más intenso.

Se observa que la sección UV del espectro es muy similar para todas las muestras, con el umbral de absorción característico del TiO₂ alrededor de 350 nm. Los valores de *Band-gap* calculados a partir de los datos de UV-vis DRS se encuentran entre 3.2 y 3.4 eV, sin ninguna influencia del contenido de Au o de los parámetros experimentales usados durante la fotodeposición (Tabla 3.6).

En la región visible del espectro se puede observar claramente la banda de absorción del plasmón superficial (SPA) del oro metálico, ubicada a 540 nm. En la Figura 3.17 se han insertado gráficas de la región entre 400 y 800 nm, donde se puede apreciar claramente la diferencia en la intensidad de los plasmones entre las muestras analizadas. La intensidad del SPA disminuye al aumentar el tiempo de irradiación usado para la preparación de los catalizadores en todas las series analizadas; de igual manera, la intensidad disminuye con el aumento en el contenido de Au. Se observa también que la intensidad del SPA es mucho mayor en la serie de catalizadores preparados con baja intensidad de luz (0.15 W/m²), comparado con su contraparte, la serie preparada con

mayor intensidad de luz. De igual manera, en los catalizadores obtenidos con baja intensidad de luz el ancho de banda del SPA es mucho mayor que en las muestras preparadas con una intensidad de luz más alta.

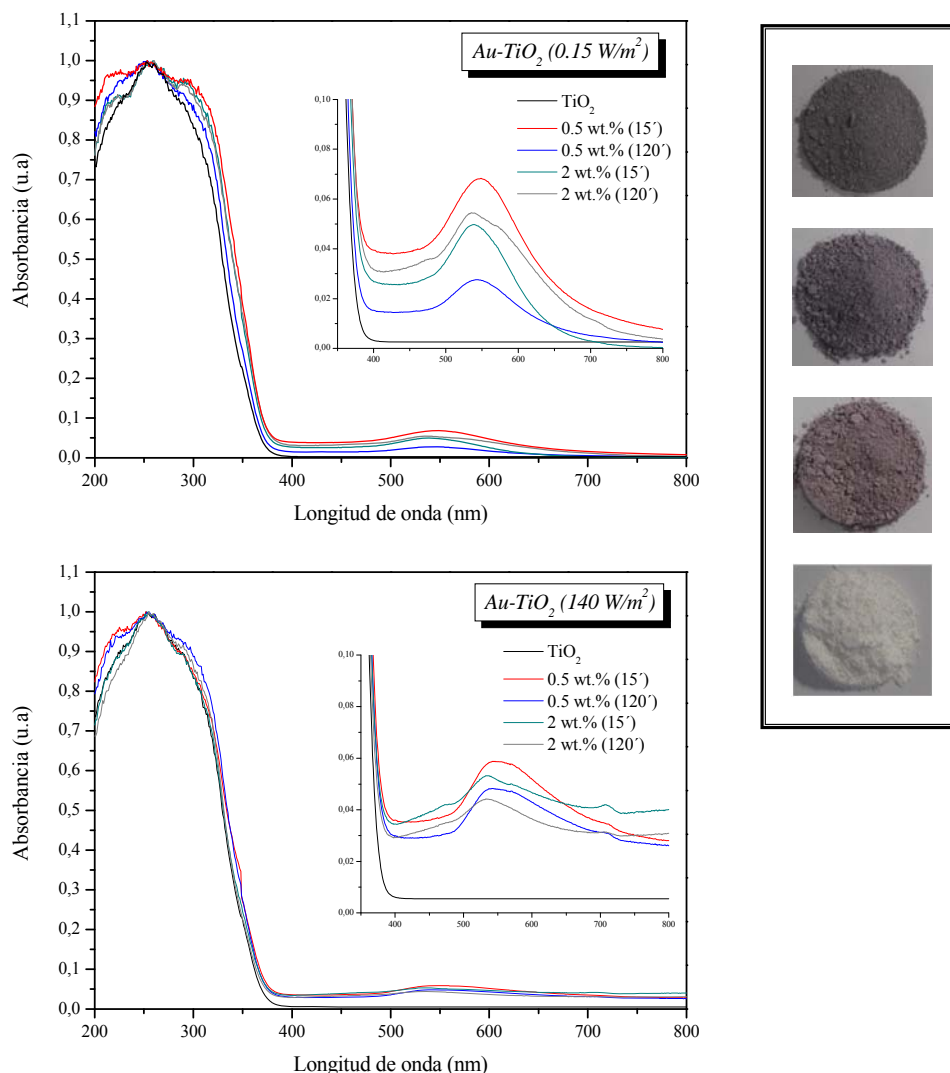


Figura 3.15. Espectros UV-vis DRS para fotocatalizadores TiO_2 y Au-TiO_2 preparados con baja y alta intensidad de luz, con contenidos de Pt de 0.5 y 2wt.% y tiempos de irradiación de 15 y 120 min.

Se ha reportado que el ancho de banda y la posición del SPA tienen una gran dependencia del tamaño de las nanopartículas de oro [44,45]; así el ancho de la banda del SPA aumenta con el aumento en el tamaño medio de los depósitos de oro mayores de 25 nm [45]. Por lo tanto, las diferencias de ancho de banda de los plasmones entre las muestras preparadas con alta y baja intensidad de luz, confirmaría el mayor tamaño de los depósitos de oro obtenidos con la alta intensidad de luz de durante la fotodeposición.

La posición de la absorción máxima del SPA también depende del tamaño de partícula, con un desplazamiento hacia el color rojo cuando incrementa el diámetro de partícula, esto para partículas de oro con un diámetro mayor de 25 nm, y un desplazamiento hacia el rojo y el azul para partículas más pequeñas [45]. Por esta razón, considerando que según lo observado en el presente estudio, la diferencia en la posición del SPA entre las diferentes muestras es solo de cerca de 10 nm, la posición del SPA no proporciona una indicación válida del tamaño de los depósitos de oro.

3.2.2.8 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS)

Los resultados del análisis por XPS se resumen en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9 Resultados del análisis por XPS.

Catalizador	Au nominal (%)	Tiempo de irradiación (min)	Energía de Enlace (eV)		O/Ti	Au (% at)	Au ⁰	Au ^{δ+}
			Ti 2p _{3/2}	O 1s				
TiO ₂	-	-	458.5	529.8	1.70	-	-	-
Au-TiO ₂ (0.15 W/m ²)	0.5	15	459.0	530.3	1.89	0.09	n.d	n.d
		120	458.5	529.8	1.88	0.09	n.d	n.d
	2	15	458.5	529.8	1.87	0.11	66	34
		120	458.5	529.8	1.85	0.12	75	25
Au-TiO ₂ (140 W/m ²)	0.5	15	459.6	530.8	1.92	0.12	n.d	n.d
		120	458.8	530.1	1.87	0.12	n.d	n.d
	2	15	458.6	530.0	1.87	0.19	80	20
		120	458.5	529.8	1.85	0.17	81	19

Se observa que todas las muestras de catalizadores Au-TiO₂ presentan energías de enlace de 458.7±0.2 eV para los picos de Ti 2p_{3/2} las cuales se asignan a especies Ti⁴⁺ en la red del TiO₂ (Figura 3.16 (A)). También en todos los catalizadores analizados se observaron picos del O 1s a energías de enlace de 530.0±0.1 eV lo cual se asigna a oxígeno en la red cristalina. Adicionalmente, hay un pequeño hombro sobre el pico principal ubicado a aproximadamente 532.0 eV, este hombro se asocia con grupos hidroxilo superficiales y/o con especies carbonadas (Figura 3.16 (B)).

No se observan cambios significativos en las energías de enlace o en la posición de las señales correspondientes a Ti 2p_{3/2} u O 1s con el tiempo de irradiación, el contenido de metal o la intensidad de la luz con las que fueron preparados los fotocatalizadores Au-TiO₂.

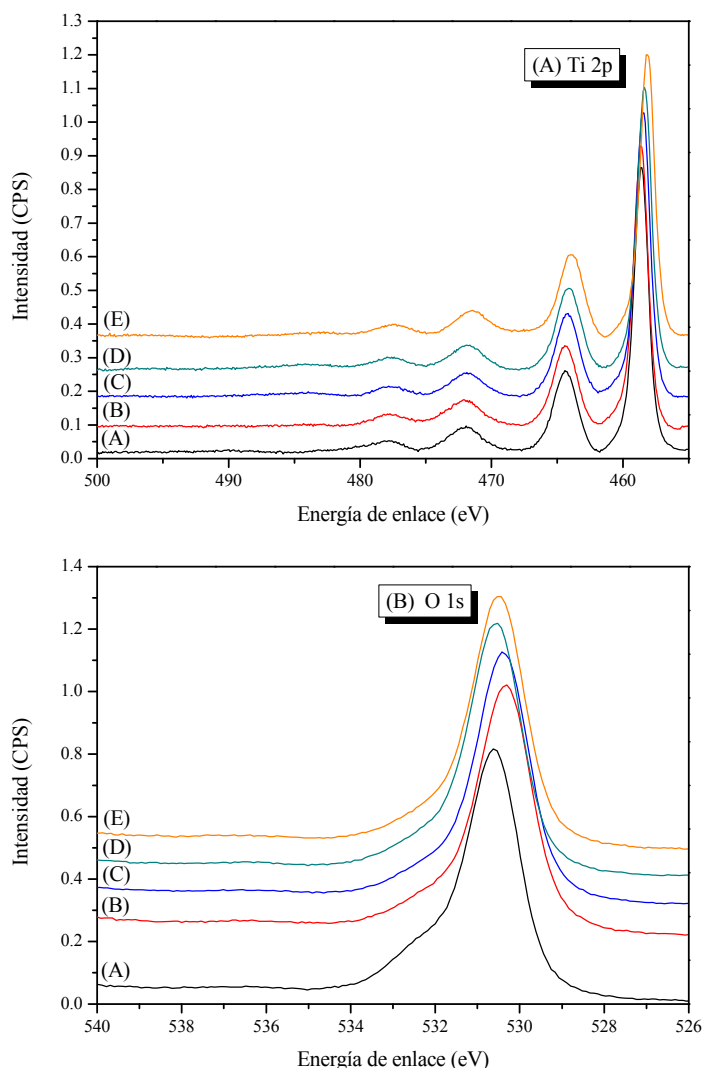


Figura 3.16. Espectros XPS para fotocatalizadores TiO₂ y Au-TiO₂ en la región Ti 2p y O 1s. (A) TiO₂; 0.5 wt.% Au-TiO₂ (B) 15 min y (C) 120min; 2 wt.% Au-TiO₂ (D) 15 min y (E) 120min.

El valor de la relación atómica O/Ti para el TiO₂ fue de 1.70, después de la fotodeposición de oro en las series obtenidas tanto a alta como a baja intensidad de luz, se observó que la relación O/Ti aumenta ligeramente con valores entre 1.85 y 1.95 (Tabla 3.9), esto indica que las vacantes de oxígeno se eliminan parcialmente durante el proceso de fotodeposición de Au, similar a lo observado en los sistemas Pt-TiO₂ (Sección 3.2.1). Las vacantes de oxígeno en la superficie del TiO₂ son centros de adsorción preferencial para el oro [46,47].

Se observó también que el contenido superficial de oro no se modifica significativamente con el tiempo de irradiación con el que fueron preparados los catalizadores, sin embargo se observa que la cantidad de oro en la superficie aumenta con el contenido nominal de metal y con la intensidad de la luz (Tabla 3.9).

Adicionalmente, el análisis por XPS permitió determinar la naturaleza y el estado de oxidación de las especies de Au (Au⁰, Au¹⁺) mediante el estudio del pico Au 4f. La región Au 4f se caracteriza por un doblete de órbita de espín de dos componentes, correspondientes a Au 4f_{7/2} y a Au 4f_{5/2}, con una separación de cerca de 3.7 eV entre ellos. El doblete del oro metálico (Au⁰) está localizado a 84.0 eV (Au 4f_{7/2}) y 87.5 eV (Au 4f_{5/2}), mientras que el doblete del oro oxidado aparece a energías de enlace superiores (Au^I 4f_{7/2} a 84.7 eV y Au^{III} 4f_{7/2} a 85.2 eV).

La deconvolución de los picos en la región Au 4f, permitió hacer una estimación de la fracción de Au en su estado metálico y oxidado (Au⁺/Au³⁺). En la Figura 3.17 se presenta un ejemplo de la deconvolución realizada para el catalizador 2 wt.% Au-TiO₂ preparado a 140 W/m² y 120 min de tiempo de irradiación. La fracción Au⁰ estimada para las muestras analizadas se presenta en la Tabla 3.6. Debido al bajo contenido de oro en las muestras preparadas con 0.5 wt.% de contenido nominal de metal, la intensidad de la señal fue muy baja, lo que no permitió realizar una estimación adecuada del contenido de Au⁰ en estas muestras.

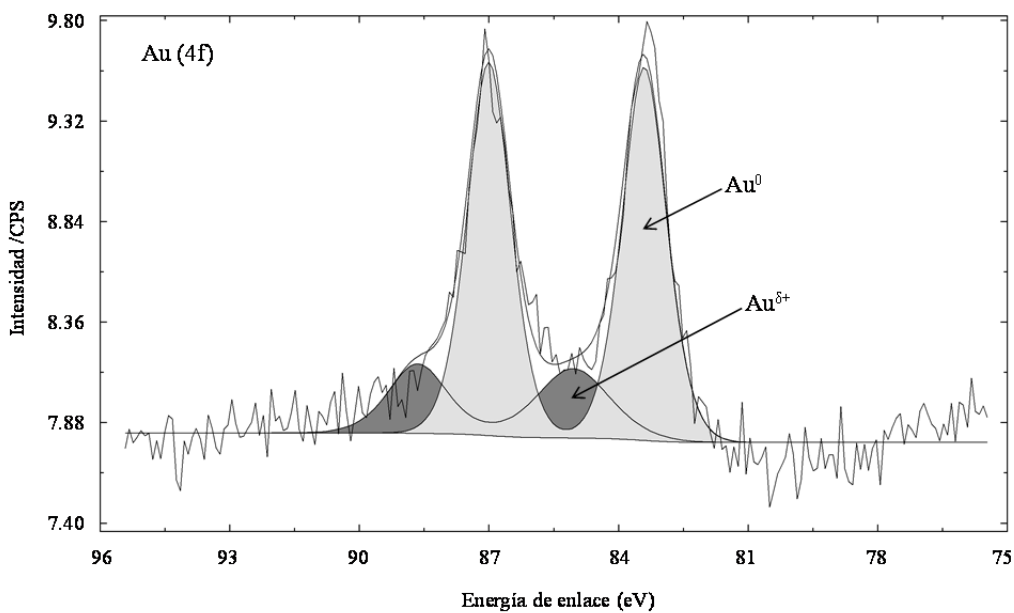


Figura 3.17 Deconvolución de los picos XPS en la región Au 4f para el fotocatalizador 2 wt.% Au-TiO₂ preparado a 140 W/m² y 120 min de tiempo de irradiación.

Se observó que en ninguna de las series de catalizadores preparadas se logra la reducción total del oro, quedando en los materiales obtenidos una cierta fracción de oro en su estado oxidado. El contenido de Au⁰ aumenta con el tiempo de irradiación y con

el aumento en la intensidad de la luz con la que fueron preparados los catalizadores. Los porcentajes máximos de Au⁰ fueron de 75 y 81% para los catalizadores 2 wt.% Au-TiO₂ preparados con baja y alta intensidad de luz respectivamente.

3.2.2.9 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

3.2.2.9.1 Análisis FT-IR región entre 4000 y 2400 cm⁻¹. Grupos hidroxilo

En la Figura 3.20 se presentan los espectros IR correspondientes a los fotocatalizadores TiO₂ y Au-TiO₂ preparados con 0.5 wt.% de contenido nominal de oro, con baja intensidad de luz y diferente tiempo de irradiación. En estos espectros se identifican los grupos hidroxilo superficiales de la siguiente manera: (i) la banda ubicada a 3698 cm⁻¹ corresponde a los grupos OH aislados (OH_(a)) y (ii) grupos hidroxilo H-enlazados (OH_(s)), con bandas a 3393 cm⁻¹ y 3214 cm⁻¹ asignadas a las interacciones Ti-OH y Ti-OH₂ del agua adsorbida [33].

Se encontró que la fotodeposición de oro produce un ligero aumento en el grado de hidroxilación del TiO₂, ya que como se puede observar en la Figura 3.18, la intensidad relativa de las bandas IR correspondientes a los grupos hidroxilo aumenta con la adición de oro y con el aumento en el tiempo de irradiación. De igual manera, se observa un aumento considerable en la intensidad de la banda asignada a las interacciones Ti-OH (3393 cm⁻¹) con el aumento en el tiempo de irradiación.

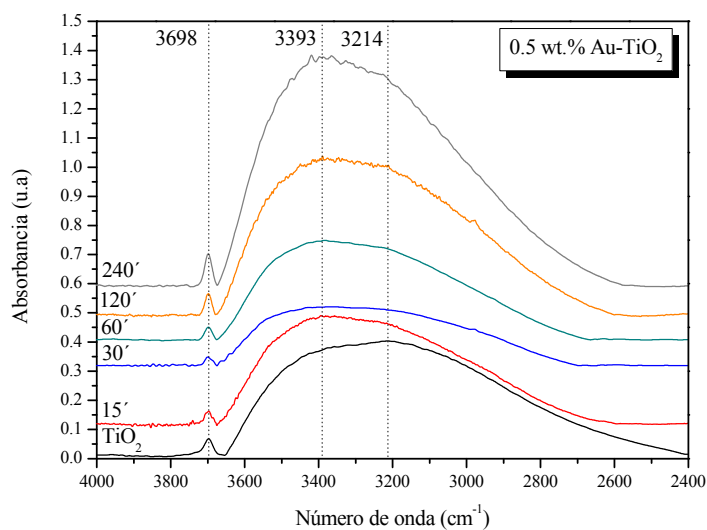


Figura 3.18. Grupos hidroxilo en los fotocatalizadores 0.5 wt.% Au-TiO₂ preparados a 0.15 W/m² y con tiempos de irradiación de 15 a 240 min.

En la Figura 3.19 se presenta una comparación entre los espectros obtenidos para los catalizadores Au-TiO₂ preparados con baja intensidad de luz y contenidos de metal de 0.5 y 2 wt.%. Se observa un aumento en la hidroxilación superficial al aumentar el tiempo de irradiación de 15 a 120 min. Para el caso de las series de catalizadores preparadas con una intensidad de luz de 140 W/m² (Figura 3.20) se encontró que la hidroxilación superficial disminuye al aumentar el tiempo de irradiación y el contenido de metal.

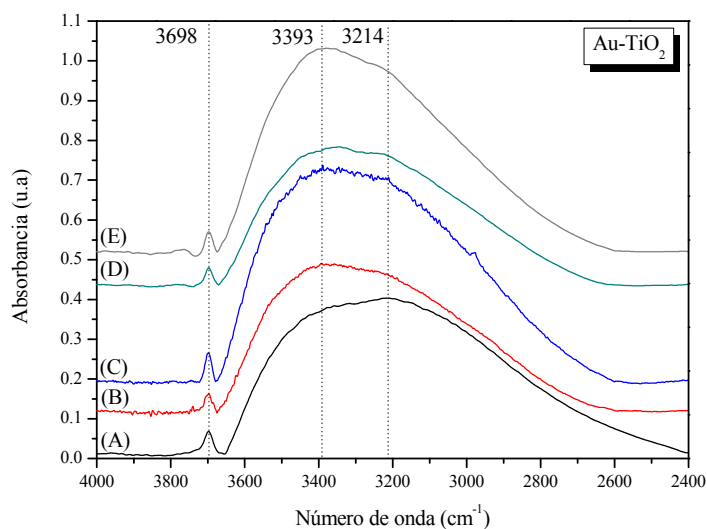


Figura 3.19. Espectros FT-IR para los fotocatalizadores Au-TiO₂ preparados a 0.15 W/m². (A) TiO₂; 0.5 wt.% Au-TiO₂ (B) 15 min y (B) 120min; 2 wt.% Au-TiO₂ (C) 15 min y (D) 120min.

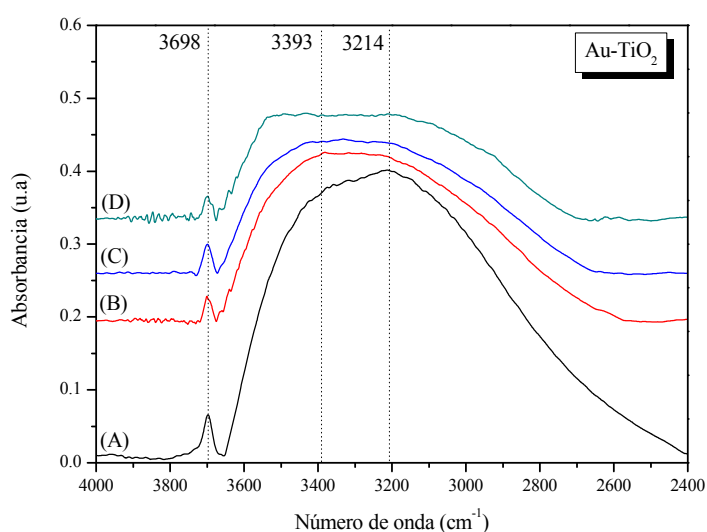


Figura 3.20. Espectros FT-IR para los fotocatalizadores Au-TiO₂ preparados a 140 W/m². (A) TiO₂; 0.5 wt.% Au-TiO₂ (B) 15 min y (B) 120min; 2 wt.% Au-TiO₂ (C) 15 min.

3.2.2.9.2 Análisis FT-IR región entre 1300 y 1000 cm⁻¹. Grupos sulfato.

En las Figuras 3.21 y 3.22 se presentan los espectros de las diferentes series de catalizadores Au-TiO₂, preparadas con baja y alta intensidad de luz, respectivamente. En el espectro del TiO₂ se indican las bandas asignadas a los grupos sulfato a 1045, 1124 y 1214 cm⁻¹. Se puede observar que la posición de estas bandas se modifica por adición del oro; así, la banda ubicada a 1045 cm⁻¹ en el TiO₂ se encuentra desplazada hacia números de onda superiores en las muestras metalizadas, las demás bandas se desplazan hacia números de onda menores. Estos desplazamientos pueden indicar que existe algún tipo de interacción de los grupos sulfato y las partículas de oro.

En la sección 3.2.1.9.2 se presentó una descripción detallada del tipo de complejos superficiales que pueden formar los grupos sulfato. Teniendo en cuenta lo reportado en la bibliografía y los resultados derivados del presente estudio, se puede decir que en los catalizadores Au-TiO₂ los grupos sulfato se encuentran formando complejos de tipo binuclear bidentado de simetría C_{2v} [35,36].

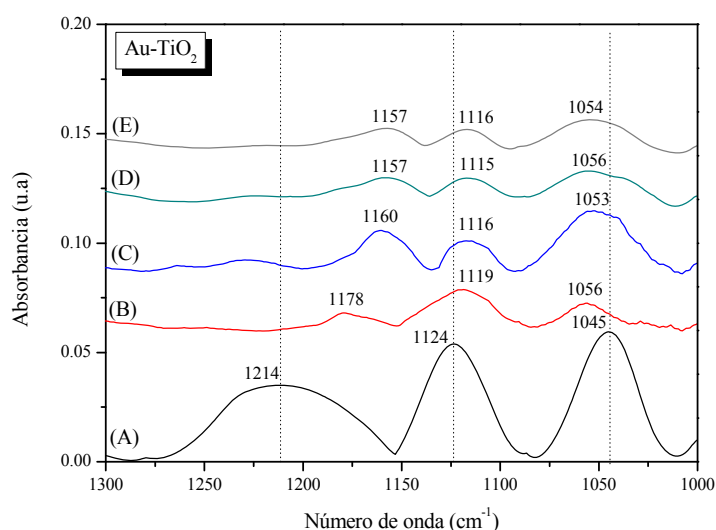


Figura 3.21. Espectros FT-IR para los fotocatalizadores Au-TiO₂ preparados a 0.15 W/m². (A) TiO₂; 0.5 wt.% Au-TiO₂ (B) 15 min y (B) 120min; 2 wt.% Au-TiO₂ (C) 15 min y (D) 120min. Grupos sulfato.

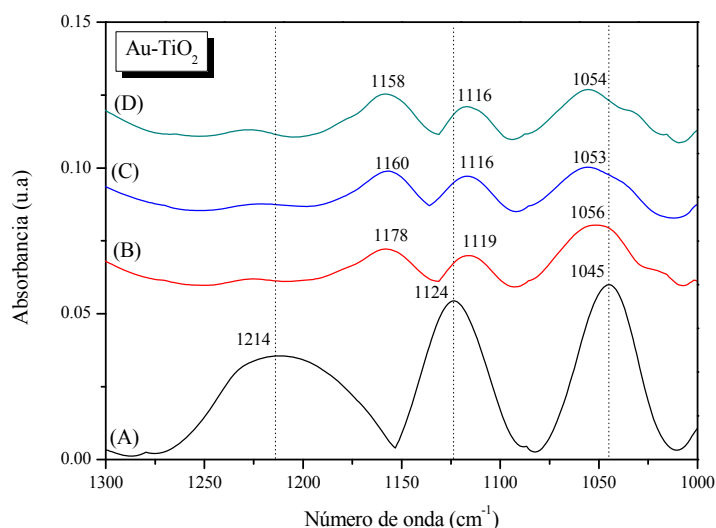


Figura 3.22. Espectros FT-IR para los fotocatalizadores Au-TiO₂ preparados a 140 W/m². (A) TiO₂; 0.5 wt.% Au-TiO₂ (B) 15 min y (B) 120min; 2 wt.% Au-TiO₂ (C) 15 min y (D) 120min. Grupos sulfato.

3.2.2.9.3 Análisis FT-IR de los centros de Brönsted y Lewis.

En la Figura 3.23 se presentan los espectros IR obtenidos después de la adsorción del NH₃ sobre los catalizadores TiO₂ y Au-TiO₂ preparados con 0.5 wt.% de contenido nominal de oro, baja intensidad de luz y diferente tiempo de irradiación.

Se observa que el TiO₂ presenta una mayor cantidad de centros Brönsted comparada con las muestras Au-TiO₂, lo que se hace evidente dada la mayor intensidad de la banda ubicada a 1450 cm⁻¹. En el espectro del TiO₂, la banda de los centros de ruptura (1337 cm⁻¹) es casi imperceptible.

Se observó además que la intensidad relativa de la banda correspondiente a los centros de Brönsted disminuye con la adición de oro; de igual manera se detectó un aumento en la intensidad de esta banda al aumentar el tiempo de irradiación.

En las muestras metalizadas se observa que la intensidad relativa de la banda asignada a los centros de Lewis aumenta con el tiempo de irradiación; esto puede indicar que los catalizadores Au-TiO₂ presentan un mayor carácter ácido que el TiO₂. Una mayor acidez podría explicar el hecho de que en estos catalizadores la banda de los centros de ruptura sea más evidente que en el TiO₂; ya que existirían en estos materiales centros de Lewis cercanos a centros de Brönsted que favorecen la ruptura de la molécula de agua (Ecuaciones 3.1 y 3.2).

Teniendo en cuenta que la intensidad relativa de las bandas IR aumenta con el aumento en el tiempo de irradiación, se puede decir que este parámetro de síntesis de los

materiales tiene una influencia importante sobre el tipo de centros activos presentes en los catalizadores. Por otra parte, se observó que el aumento en el contenido nominal de oro de 0.5 a 2 wt.%, no produce cambios significativos en la intensidad de las bandas IR o en la distribución de los centros ácidos presentes en la superficie de los catalizadores analizados.

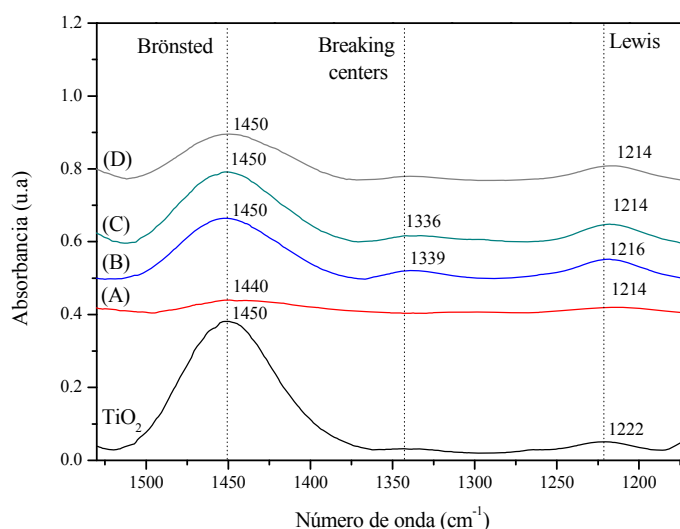


Figura 3.23. Caracterización de centros activos en los fotocatalizadores Au-TiO₂ preparados a 0.15 W/m². (A) 0.5 wt.% Pt 15 min; (B) 0.5 wt.% Pt 120 min; (C) 2 wt.% Pt 15 min y (D) 2 wt.% Pt 120 min.

El cambio en la intensidad relativa de las bandas IR es más evidente en los catalizadores preparados con baja intensidad de luz, en las muestras preparadas a 140 W/m², no se observa una diferencia importante en la intensidad de las bandas debida al tiempo de irradiación o al contenido de oro (Figura 3.24).

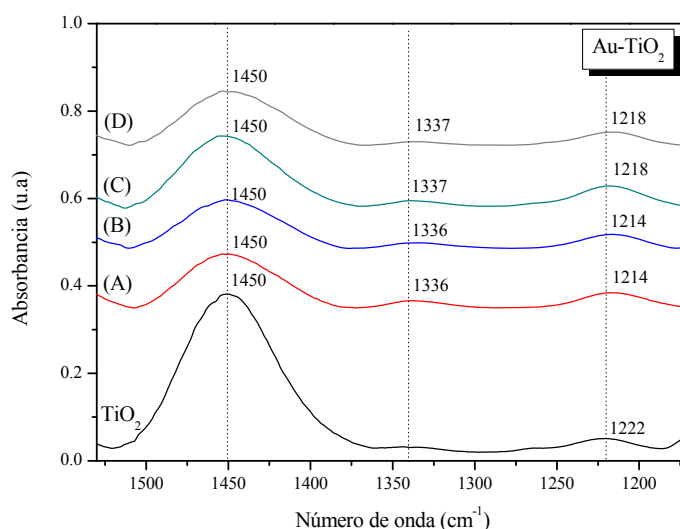


Figura 3.24. Caracterización de centros activos en los fotocatalizadores Au-TiO₂ preparados a 140 W/m². (A) 0.5 wt.% Pt 15 min; (B) 0.5 wt.% Pt 120 min; (C) 2 wt.% Pt 15 min y (D) 2 wt.% Pt 120 min.

3.3 CONCLUSIONES

Los análisis por XRD, Raman y adsorción de N₂ indicaron que la fotodeposición de platino y oro bajo las condiciones experimentales usadas en el presente trabajo de investigación, no produce una alteración significativa de las propiedades estructurales y texturales del TiO₂, tales como composición de fases cristalinas o superficie específica, incluso cuando el contenido nominal de metal aumenta hasta un 2 wt.%.

La modificación de diferentes parámetros como tiempo de irradiación, intensidad de la luz incidente y contenido de metal, durante la fotodeposición de Pt y Au sobre TiO₂, tiene una gran influencia sobre las propiedades físico-químicas de los materiales obtenidos.

Fue posible determinar que el tamaño de partícula de los depósitos metálicos, el estado de oxidación del metal y el grado de hidroxilación de la superficie, son las propiedades que presentan una gran dependencia de los parámetros de síntesis usados para la preparación de los sistemas fotocatalíticos M-TiO₂.

Se demostró que un proceso de fotodeposición controlada bajo condiciones como: contenido nominal de metal de 0.5 wt.%, baja intensidad de luz y tiempos de irradiación no superiores a 120 min, permiten obtener sistemas fotocatalíticos M-TiO₂ con un tamaño de partícula y distribución homogéneos.

A través de la fotodeposición de 0.5 wt.% de contenido nominal de Pt sobre TiO₂ bajo una intensidad de luz de 60 W/m² y un tiempo de irradiación de 120 min, es

posible preparar fotocatalizadores Pt-TiO₂ con nanopartículas de platino homogéneamente distribuidas sobre la superficie del TiO₂.

La fotodeposición de oro sobre TiO₂ usando una alta intensidad de luz lleva a la obtención de depósitos de oro de gran tamaño distribuidos de manera muy heterogénea sobre la superficie del TiO₂. Por el contrario, cuando la fotodeposición se lleva a cabo bajo una intensidad de luz de 0.15 W/m² los depósitos de oro son mucho más pequeños; por lo tanto, es posible decir que a través de la iluminación con baja intensidad de luz y modificando el tiempo de irradiación es posible controlar la cantidad de oro depositado, la agregación y el estado de oxidación de las partículas de oro.

En los fotocatalizadores Pt-TiO₂ se observó que el tiempo de irradiación tiene una gran influencia sobre el cambio en el estado de oxidación de las especies de Pt depositadas. Así, el contenido de Pt⁰ aumenta con el tiempo de irradiación y disminuye al aumentar la carga de metal depositado y la intensidad de la luz. Por lo tanto, se puede concluir que el estado de oxidación del Pt se puede controlar efectivamente modificando las condiciones de preparación de los materiales.

En el caso de los catalizadores Au-TiO₂ se encontró que el tiempo de irradiación no presenta una influencia significativa sobre la fracción de oro metálico; sin embargo el incremento en el contenido nominal de metal permite aumentar la fracción de Au⁰ en los materiales obtenidos.

Las condiciones experimentales usadas en el presente trabajo para la fotodeposición de Pt y Au sobre TiO₂, no permitieron lograr la reducción total del precursor metálico. La fracción máxima de Pt⁰ fue del 63%, obtenida usando una baja intensidad de luz y un 2 wt.% de contenido nominal de platino. En el caso de los fotocatalizadores Au-TiO₂, el máximo de Au⁰ alcanzado fue del 80% bajo una alta intensidad de luz, 120 min de tiempo de irradiación y un contenido nominal de oro de 2 wt.%.

El estudio espectroscópico (FT-IR) del TiO₂ permitió observar que la superficie de este óxido presenta las siguientes características: (i) grupos sulfatos con una configuración de tipo bidentado; (ii) centros ácidos de Brönsted y Lewis, (iii) es una superficie altamente hidroxilada, en la que existen grupos hidroxilo aislados y H-enlazados.

Adicionalmente, por FT-IR se encontró que la fotodeposición de platino y oro modifica significativamente las características superficiales del TiO₂. Se observó que existe una distribución diferente de los grupos sulfato en los sistemas M-TiO₂

comparada con el TiO₂. Así mismo hay menor acidez tipo Brønsted en las muestras metalizadas.

Se observó además que la cantidad y distribución de los grupos hidroxilo en la superficie del dióxido de titanio se modifica en función del contenido de metal fotodepositado. Así, las especies de Pt adsorbidas en la superficie disminuyen la cantidad de grupos hidroxilo H-enlazados del TiO₂. En el caso de los catalizadores Au-TiO₂ se observa que existe un ligero incremento en la hidroxilación superficial del TiO₂ por adición del oro.

Finalmente, se observó que la acidez superficial del TiO₂ se ve afectada por la adición de metales, así, las muestras metalizadas presentan un mayor carácter ácido que el dióxido de titanio sin modificar.

REFERENCIAS

- [1] S. Sakthivel, M.V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D.W. Bahnemann, V. Murugesan. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst. *Water Research*. 38 (2004) 3001–3008.
- [2] S.K. Lee, A. Mills. Platinum and palladium in semiconductor photocatalytic systems. *Platinum Metals Review*. 47 (2003) 61–72.
- [3] V. Keller, P. Bernhardt, F. Garin. Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO₂, Pt/TiO₂ and WO₃/TiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*. 215 (2003) 129 – 138.
- [4] J.J. Murcia, J.A. Navío, M.C. Hidalgo. Insights towards the influence of Pt features on the photocatalytic activity improvement of TiO₂ by platinisation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 126 (2012) 76–85.
- [5] A.V. Vorontsov, E.N. Savinova, J. Zhensheng. Influence of the form of photodeposited platinum on titania upon its photocatalytic activity in CO and acetone oxidation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*. 125 (1999) 113–117.
- [6] W.Y. Teoh, L. Mädler, R. Amal. Inter-relationship between Pt oxidation states on TiO₂ and the photocatalytic mineralisation of organic matters. *Journal of Catalysis*. 251 (2007) 271–280.

- [7] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón. Photocatalytic properties of surface modified platinised TiO₂: Effects of particle size and structural composition. *Catalysis Today*. 129 (2007) 43–49.
- [8] M. C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón. Effect of sulfate pretreatment on gold-modified TiO₂ for photocatalytic applications. *Journal of Physical Chemistry C*. 113 (2009) 12840–12847.
- [9] U. Siemon, D. Bahnemann, J.J. Testa, D. Rodriguez, M.I. Litter, N. Bruno. Heterogeneous photocatalytic reactions comparing TiO₂ and Pt/TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*. 148 (2002) 247–255.
- [10] F. Denny, J. Scott, K. Chiang, W.Y. Teoh, R. Amal. Insight towards the role of platinum in the photocatalytic mineralisation of organic compounds. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 263 (2007) 93–102.
- [11] C. Millon, D. Riassetto, G. Berthome, F. Roussel, M. Langlet. The photocatalytic activity of sol–gel derived photo-platinized TiO₂ films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*. 189 (2007) 334–348.
- [12] F. Zhang, J. Chen, X. Zhang, W. Gao, R. Jin, N. Guan, Y. Li. Synthesis of titania-supported platinum catalyst: The effect of pH on morphology control and valence state during photodeposition. *Langmuir*. 20 (2004) 9329–9334.
- [13] S. Sato. Photoelectrochemical preparation of Pt/TiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*. 92 (1985) 11–16.
- [14] R. Kydd, J. Scott, W.Y. Teoh, K. Chiang, R. Amal. Understanding photocatalytic metallization of preadsorbed ionic gold on titania, ceria, and zirconia. *Langmuir* 26 (2009) 2099–2106.
- [15] M.C. Hidalgo, J.J. Murcia, J.A. Navío, G. Colón. Photodeposition of gold on titanium dioxide for photocatalytic phenol oxidation. *Applied Catalysis A*. 397 (2011) 112–120.
- [16] V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, A. Eliyas, L. Petrov. Photocatalytic properties of TiO₂ modified with platinum and silver nanoparticles in the degradation of oxalic acid in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*. 63 (2006) 266–271.
- [17] A.A. Ismail, D.W. Bahnemann. Mesoporous Pt/TiO₂ nanocomposites as highly active photocatalysts for the photooxidation of dichloroacetic acid. *Journal of Physical Chemistry C*. 115 (2011) 5784–5791.
- [18] F.B. Li, X.Z. Li. Photocatalytic properties of gold/gold ion-modified titanium dioxide for wastewater treatment. *Applied Catalysis A: General*. 228 (2002) 15–27.

- [19] B. Llano, G. Restrepo, J.M. Marín, J.A. Navío, M.C. Hidalgo. Characterisation and photocatalytic properties of titania–silica mixed oxides doped with Ag and Pt. *Applied Catalysis A: General*. 387 (2010) 135–140.
- [20] E.A. Kozlova, T.P. Lyubina, M.A. Nasalevich, A.V. Vorontsov, A.V. Miller, V.V. Kaichev, V.N. Parmon. Influence of the method of platinum deposition on activity and stability of Pt/TiO₂ photocatalysts in the photocatalytic oxidation of dimethyl methylphosphonate. *Catalysis Communications*. 12 (2011) 597–601.
- [21] A.J. Henrique, L. Mourão, A.R. Malagutti, C. Ribeiro. Synthesis of TiO₂-coated CoFe₂O₄ photocatalysts applied to the photodegradation of atrazine and rhodamine B in water. *Applied Catalysis A: General*. 382 (2010) 284–292.
- [22] J. Zhang, M. Li, Z. Feng, J. Chen, C. Li. UV Raman Spectroscopic Study on TiO₂. I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk. *Journal of Physical Chemistry B*. 110 (2006) 927–935.
- [23] G. Colón, M.C. Hidalgo, G. Munuera, I. Ferino, M.G. Cutrufello, J.A. Navío. Structural and surface approach to the enhanced photocatalytic activity of sulfated TiO₂ photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 63 (2006) 45–59.
- [24] L.J. Alemany, M.A. Bañares, E. Pardo, F. Martín-Jiménez, J.M. Blasco. Morphological and structural characterization of a titanium dioxide system. *Materials Characterization*. 44 (2000) 271–275.
- [25] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón. Study of the synergic effect of sulphate pre-treatment and platinisation on the highly improved photocatalytic activity of TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. 81 (2008) 49–55.
- [26] S.P. Tandon, J.P. Gupta. Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance technique. *Physica Status Solidi B*. 38 (1970) 363–367.
- [27] M.I. Litter. Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*. 23 (1999) 89–114.
- [28] University of Leipzig, Germany, www.uni-leipzig.de/~unifit.
- [29] M. Primet, P. Pichat, M. Mathieu. Infrared study of the surface of titanium dioxides. *Journal of Physical Chemistry B*. 75 (1971) 1216–1220.
- [30] G. Martra. Lewis acid and base sites at the surface of microcrystalline TiO₂ anatase: relationships between surface morphology and chemical behavior. *Applied Catalysis A: General*. 200 (2000) 275–285.

- [31] S.H. Szczepankiewicz, A.J. Colussi, M.R. Hoffmann. Infrared spectra of photoinduced species on hydroxylated titania surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*. 104 (2000) 9842–9850.
- [32] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, E. Tello Rendón, J.A. Herrera Melián, G. Colón, J.A. Navío, J. Pérez Peña. Gas-phase ethanol photocatalytic degradation study with TiO₂ doped with Fe, Pd and Cu. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 215 (2004) 153–160.
- [33] P.A. Connor, K.D. Dobson y A.J. McQuillan. Infrared spectroscopy of the TiO₂/aqueous solution interface. *Langmuir*. 15 (7) (1999) 2402–2408.
- [34] P. Persson and L. Lovgren. Potentiometric and spectroscopic studies of sulfate complexation at the goethite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 60, No. 15 (1996) 2789–2799.
- [35] D. Peak, R.G. Ford and D. L. Sparks. An in Situ ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 218 (1999) 289–299.
- [36] T. Yamaguchi. Recent progress in solid superacid. *Applied Catalysis*. 61 (1990) 1–25.
- [37] V. Bolis, S. Bordiga, C. Iamberti, A. Zecchina, A. Carati, F. Rivetti, G. Spanò, G. Petrini. Heterogeneity of framework Ti(IV) in Ti-Silicalite as revealed by the adsorption of NH₃. Combined calorimetric and spectroscopic study. *Langmuir*. 15 (1999) 5753–5764.
- [38] B. Bonelli, M. Cozzolino, R. Tesser, M. Di Serio, M. Piumetti, E. Garrone, E. Santacesaria. Study of the surface acidity of TiO₂/SiO₂ catalysts by means of FTIR measurements of CO and NH₃ adsorption. *Journal of Catalysis*. 246 (2007) 293–300.
- [39] J.A. Lercher, C. Gründling, G. Eder-Mirth. Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catalysis Today*. 27 (1996) 353–376.
- [40] L. Qingya, L. Zhenyu, L. Chengyue. Adsorption and activation of NH₃ during selective catalytic reduction of NO by NH₃. *Chinese Journal of Catalysis*. 27 (2006) 636–646.
- [41] W.S. Kijlstra, D. S. Brands, H. I. Smit, E. K. Poels, A. Blik. Mechanism of the selective catalytic reduction of NO with NH₃ over MnOx/Al₂O₃. *Journal of Catalysis*. 171 (1997) 219–230.

- [42] R. Kydd, K. Chiang, J. Scott, R. Amal. Low energy photosynthesis of gold-titania catalysts. *Photochemical & Photobiological Sciences*. 6 (2007) 829–832.
- [43] T. Kawahara, T. Soejima, T. Mitsui, T. Kiyonaga, H. Tada, S. Ito. Photoinduced dissolution and redeposition of Au nanoparticles supported on TiO₂. *Journal of Colloid and Interface Science*. 286 (2005) 816–819.
- [44] B.K. Min, J.E. Heo, N.K. Youn, O.S. Joo, H. Lee, J.H. Kim, H.S. Kim. Tuning of the photocatalytic 1,4-dioxane degradation with surface plasmon resonance of gold nanoparticles on titania. *Catalysis Communications*. 10 (2009) 712–715.
- [45] S. Link, M.A. El-Sayed. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry. B*. 103 (1999) 4212–4217.
- [46] K. Okazaki, Y. Morikawa, S. Tanaka, M. Kohyama. Electronic structures of Au on TiO₂ (110) by first-principles calculations. *Physical Review B*. 69 (2004) 235404–235411.
- [47] A. Vittadini, A.J. Selloni. Small gold clusters on stoichiometric and defected TiO₂ anatase 101 and their interaction with CO: A density functional study. *Journal of Chemical Physics*. 117 (2002) 353–361.

**BLOQUE III. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE
SISTEMAS M-TiO₂ (M=Pt-Au).**

Reacciones en Fase Líquida.

CAPÍTULO 4

FOTO-DEGRADACIÓN DE FENOL Y NARANJA DE METILO SOBRE SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS Pt-TiO₂

4.1 RESUMEN GENERAL DE RESULTADOS

En el presente capítulo se evalúa la actividad fotocatalítica del TiO₂ y de diferentes series de catalizadores Pt-TiO₂ preparados con una intensidad de luz incidente de 60 W/m²; contenidos de metal de 0.5 y 2 wt.% y tiempos de irradiación de 15 a 240 min. A continuación se presenta un resumen general de los resultados obtenidos.

4.1.1 Degradación Fotocatalítica (DFC) de Fenol

En la Figura 4.1 se muestra a manera de ejemplo, una comparación de los cromatogramas obtenidos por HPLC durante la DFC de fenol sobre el TiO₂. Como se puede observar, a medida que avanza el tiempo de reacción la concentración de fenol disminuye, lo cual es evidente en los cromatogramas, dada la disminución en la intensidad del pico ubicado a un tiempo de retención de 6 min. El análisis por HPLC permitió determinar que durante la DFC de fenol bajo las condiciones experimentales utilizadas en este estudio se producen hidroquinona (HQ) y catecol (CA) como los principales intermediarios de reacción. Se realizaron estudios blanco sin catalizador y bajo iluminación de la solución de fenol, lo que permitió descartar una posible fotólisis del fenol bajo las condiciones experimentales usadas en el presente trabajo.

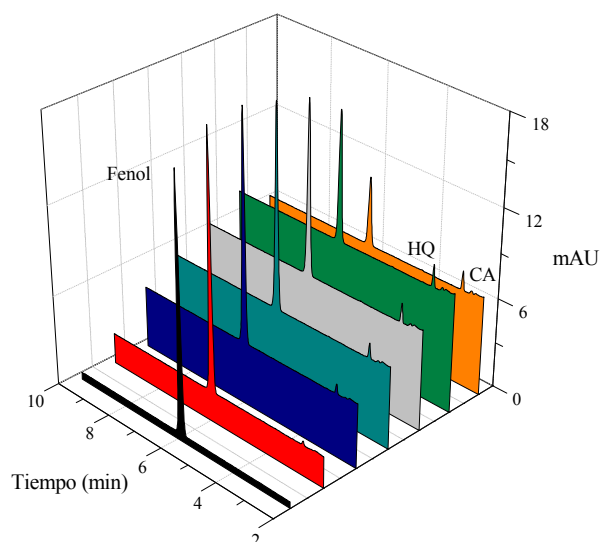


Figura 4.1. DFC de fenol sobre TiO₂. Cromatogramas HPLC.

En la Figura 4.2 se representan los valores de velocidad de foto-degradación de fenol obtenidos sobre los catalizadores TiO₂ y Pt-TiO₂ preparados con diferente tiempo de irradiación y contenido de metal.

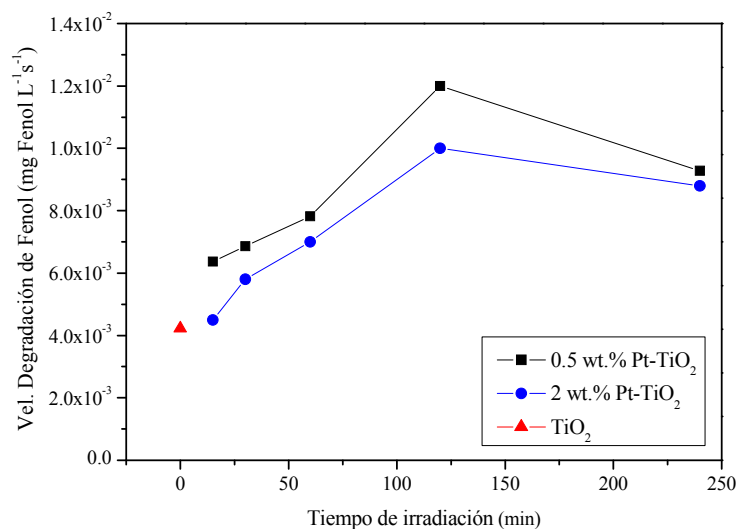


Figura 4.2. DFC de fenol sobre catalizadores TiO₂ y Pt-TiO₂ preparados con diferente contenido de Pt y tiempo de irradiación.

En general se observó que la adición de platino mejora la eficiencia fotocatalítica del TiO₂ en la DFC de fenol; se encontró también que el tiempo de irradiación usado para la preparación de los catalizadores Pt-TiO₂ tiene una gran influencia sobre la actividad catalítica de los materiales obtenidos; así, la velocidad de

degradación del fenol aumenta gradualmente con el tiempo de irradiación hasta 120 min y luego disminuye para las muestras preparadas con 240 min de irradiación. La velocidad de degradación de fenol disminuye también al aumentar el contenido nominal de Pt de 0.5 wt.% a 2 wt.% en los catalizadores.

Fue posible determinar que los parámetros de fotodeposición de platino que resultan más adecuados para el mejoramiento de la actividad catalítica del TiO₂ en la reacción de DFC del fenol son: contenido nominal de Pt de 0.5 wt.%, una intensidad de luz de 60 W/m² y 120 min de tiempo de irradiación. El catalizador así obtenido permite lograr la mayor velocidad de degradación de fenol, cuyo valor corresponde a 1.20×10^{-2} mg Fenol x L⁻¹s⁻¹; esto representa un aumento en la actividad de un poco más del doble comparada con la obtenida sobre el TiO₂ sin platinizar (4.23×10^{-3} mg Fenol x L⁻¹ s⁻¹).

Por otra parte, se encontró que el contenido de Carbono Orgánico Total (TOC) medido después de 120 min de reacción, es menor cuanto mayor es la actividad fotocatalítica de los materiales evaluados. Para el caso del fotocatalizador TiO₂ el valor TOC corresponde a 11.82 ppm, para los materiales Pt-TiO₂ este valor oscila entre 0.10 y 8.50 ppm.

4.1.2 Degradación Fotocatalítica (DFC) de Naranja de Metilo (MO)

La Figura 4.3 muestra la evolución de la concentración de colorante medida por espectroscopia UV-vis a lo largo de la DFC del MO sobre el TiO₂. La intensidad del pico de absorción máxima del MO ubicado 460 nm, es proporcional a la concentración del sustrato. En la Figura 4.3 se incluyen algunas fotografías de la suspensión inicial de MO y de la misma suspensión después de 120 min de foto-reacción; en estas imágenes se observa claramente la decoloración del MO con el tiempo de reacción. Se descartó la posible fotólisis del colorante bajo las condiciones de reacción usadas.

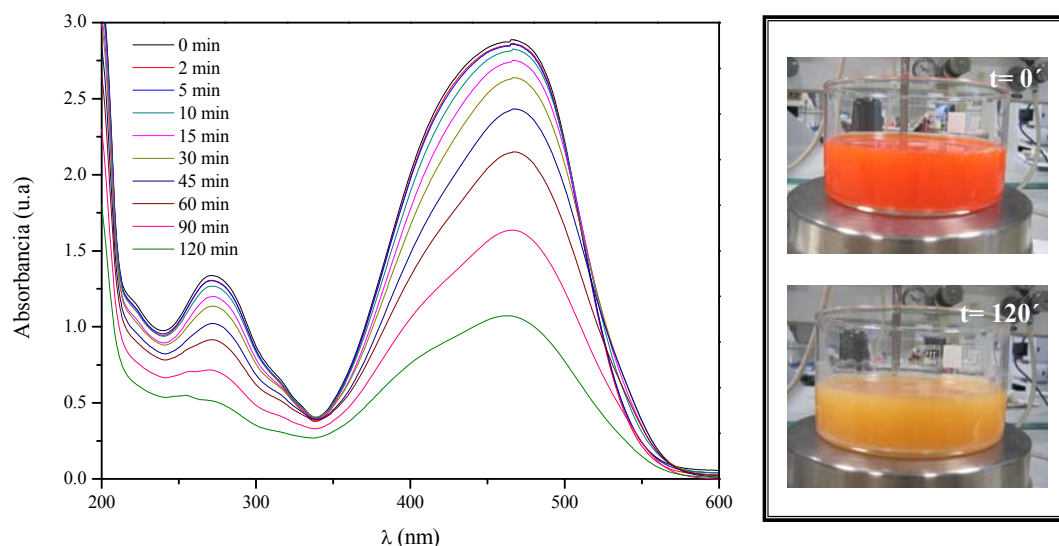


Figura 4.3. DFC de naranja de metilo sobre TiO₂. Espectros de absorción UV-vis.

En la Figura 4.4 se representan las velocidades de degradación de MO obtenidas sobre cada uno de los fotocatalizadores analizados. Se encontró que estos materiales presentan un comportamiento diferente al observado durante la DFC de fenol; ya que en el caso del MO la mejor actividad catalítica se obtiene con los catalizadores preparados con un contenido nominal de platino de 2 wt.%.

Se observó también que la velocidad de degradación del MO aumenta con el tiempo de irradiación usado para la preparación de los fotocatalizadores hasta 120 min y luego disminuye para 240 min. En el caso de los catalizadores 0.5 wt.% Pt-TiO₂ la velocidad aumenta hasta 240 min.

La velocidad de degradación del MO sobre el TiO₂ fue de $3.92 \times 10^{-3} \text{ mg MO} \times \text{L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La fotodeposición de 2 wt.% de Pt, bajo una intensidad de luz de 60 W/m^2 y 120 min de tiempo de irradiación permitió aumentar considerablemente la fotoactividad del TiO₂, alcanzándose una velocidad de degradación del colorante máxima de $6.47 \times 10^{-3} \text{ mg MO} \times \text{L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Para el TiO₂ el valor TOC medido fue de 14.71 ppm, sobre las muestras platinizadas este valor se encuentra entre 12.9 ppm y 8.20 ppm.

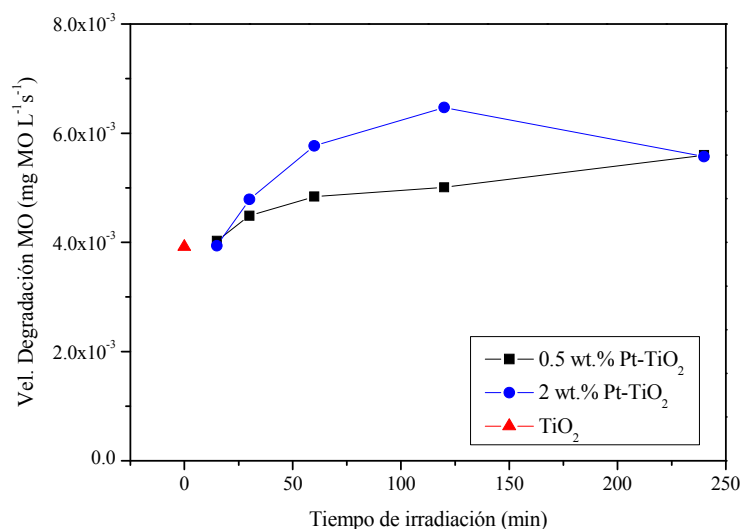


Figura 4.4. DFC de MO sobre catalizadores TiO₂ y Pt-TiO₂ preparados con diferente contenido de Pt y tiempo de irradiación.

4.2 CONCLUSIONES

La fotodeposición de platino sobre el TiO₂ permitió mejorar significativamente la actividad catalítica de este óxido en las reacciones de fotodegradación de fenol y naranja de metilo; sin embargo este mejoramiento está determinado principalmente por las propiedades físico-químicas de los catalizadores Pt-TiO₂ obtenidos. Estas propiedades se pueden modificar adecuadamente mediante el control de las condiciones usadas para la preparación de los materiales.

Los efectos de la platinización del TiO₂ sobre su actividad fotocatalítica dependen de diferentes factores que incluyen no solo el contenido de metal, sino también algunas propiedades de los depósitos de Pt tales como estado de oxidación, tamaño y dispersión.

Se comprobó que el comportamiento de los fotocatalizadores Pt-TiO₂ se encuentra condicionado por el tipo de sustrato a degradar. Estos materiales mostraron una tendencia diferente cuando se evaluó su actividad catalítica en la degradación de fenol o naranja de metilo.

Durante la foto-degradación del fenol sobre los catalizadores Pt-TiO₂, se encontró que el tamaño de partícula de los depósitos de platino y el estado de oxidación de las especies de Pt son los parámetros que resultan más determinantes sobre la actividad fotocatalítica de estos materiales y por lo tanto deben ser controlados

cuidadosamente, seleccionando las condiciones de preparación adecuadas que permitan obtener la actividad deseada.

Se encontró que la fracción de platino metálico (Pt⁰) es un factor crucial para el mejoramiento de la actividad de los catalizadores Pt-TiO₂ en la degradación del fenol. Cuando la fracción de Pt⁰ de diferentes muestras es similar, el tamaño de los depósitos de Pt se convierte en el parámetro dominante que influencia la actividad de los catalizadores analizados.

En el caso de la degradación de naranja de metilo sobre Pt-TiO₂, el tamaño de las partículas de Pt y/o su estado de oxidación no son los principales factores que controlan la actividad de los sistemas Pt-TiO₂. En la DFC del MO, el contenido de metal es el parámetro que tiene mayor influencia sobre la actividad. Así, en la foto-degradación de MO, la actividad en las series de muestras preparadas con 2 wt.% de contenido nominal de Pt es mucho mayor que la obtenida sobre las series 0.5 wt.%; sin embargo, en la foto-degradación del fenol se observó un comportamiento totalmente opuesto.

El análisis detallado de los resultados derivados del presente estudio se presenta en la publicación que se adjunta a continuación:

J.J. Murcia, J.A. Navío, M.C. Hidalgo. “Insights towards the influence of Pt features on the photocatalytic activity improvement of TiO₂ by platinisation”. *Applied Catalysis B: Environmental* 126 (2012) 76–85.



Insights towards the influence of Pt features on the photocatalytic activity improvement of TiO₂ by platinisation

J.J. Murcia, J.A. Navío, M.C. Hidalgo*

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), Consejo Superior de Investigaciones Científicas CSIC - Universidad de Sevilla, Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 April 2012

Received in revised form 6 July 2012

Accepted 16 July 2012

Available online xxx

Keywords:

Pt-TiO₂

Platinisation

Photodeposition

Photocatalysis

Phenol oxidation

Methyl orange oxidation

ABSTRACT

The influence of Pt features, such as particle size, dispersion, oxidation state and amount of metal, on the improvement of the photoactivity of TiO₂ for phenol and methyl orange degradation was studied.

The size of Pt deposits was precisely controlled by changing deposition time under medium light intensity during the photodeposition, with sizes ranging from 3 to 6 nm. Pt oxidation state was also strongly dependent on the photodeposition time.

Photocatalytic activity results showed that the fraction of metallic platinum (Pt⁰) was the crucial factor for the improvement of the activity. When the fraction of Pt⁰ was similar, metal deposit size became the dominant parameter influencing the activity.

The influence of the substrate to be degraded (phenol or methyl orange) was also studied.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The deposition of noble metal nanoparticles on TiO₂ as a means for increasing its photocatalytic efficiency has attracted increasing interest in the last years [1–7]. It is nowadays accepted that the improvement of the photocatalytic activity of TiO₂ by metallisation involves the creation of a Schottky barrier at the metal-TiO₂ interface which serves as a trap for the photogenerated electrons. Thus, the metal nanoparticles act as electrons wells allowing a more efficient separation of the charges, assisting the electron transfer to oxygen or other electron acceptors and thus preventing electron–hole recombination to a higher degree. Increasing the lifetime of the carriers will increase their chances of diffusion to the TiO₂ surface and their participation in the photocatalytic process, promoting in that way the reduction half-reaction considered to be the rate-limiting step in photocatalysis; i.e. reduction of O₂ by conduction band electrons [2,8]. Therefore, the addition of metal nanoparticles, frequently Pt or Au, to TiO₂ generally improves its photocatalytic activity [1,4,5,7].

Lately, Pt-TiO₂ systems have also been reported to exhibit photocatalytic activity in the visible range of the spectrum, where oxidised states of the metal seem to promote this visible response by photoexciting surface plasmons in the metal atom [7,9–11].

In any case, the enhancement of the activity of TiO₂ by its metallisation depends greatly on many factors and this fact makes that many results reported in the literature are apparently contradictory. In the platinisation of TiO₂, the most evident parameter which has a clear influence on the activity is probably the amount of deposited platinum [12,13]. An optimal metal loading is necessary to achieve the desired enhancement of efficiency, usually with Pt contents between 0.5 and 1 wt.%. Thus, an excess of metal would reduce the activity rate because the high amount and proximity of Pt particles could make them act now as recombination centres for the photogenerated charges. Besides, a large amount of metal particles would block active sites on the TiO₂; additionally, the high Pt loading would also produce a decrease in the TiO₂ light absorption by a screen-effect, decreasing in this way the electron–hole pair generation [12,14].

Besides Pt loading, there are other important factors that may influence the degree of improvement in the TiO₂ activity, such as size, dispersion and chemical state of Pt deposits [8,15–17], the substrate to be degraded [18,19] or the nature of the bare TiO₂ [20,21].

Understanding the way in which these different factors affect the activity of TiO₂ is essential for developing new and more efficient metallised photocatalysts. The Pt features in the Pt-TiO₂ systems depend highly on the preparation method used for metal deposition and thus, a careful control of the synthetic route is necessary to obtain the desired properties in amount, size, dispersion and oxidation state of the metallic deposits.

* Corresponding author. Tel.: +34 954489550.

E-mail address: mchidalgo@icmse.csic.es (M.C. Hidalgo).

In this work, some insights on the influence of the different features of Pt particles on the improvement of the photoefficiency of TiO_2 are given. Additionally, the key parameters of the photodeposition method for precisely tuning Pt particle size and oxidation state are described. Even though photodeposition is a widely used method for Pt addition on TiO_2 , apart from pH or kind of sacrificial agent [3,22,23], the influence of the different experimental parameters during the photo-deposition, such as light intensity and deposition time, has been little studied [24]. Studies on TiO_2 platinised by photodeposition often report long irradiation times and high intensity illumination conditions [1,2,5,18,23,25] which probably guarantee total reduction of the metal precursor but cost metal particle growth and agglomeration [26,27].

Thus, the development of preparation methods providing a close control over deposit size, dispersion and chemical state is clearly needed to obtained materials with optimised catalytic properties.

In general terms, it is quite difficult to study the correlation between a single factor in the structure or morphology of a photocatalyst and its activity as this should imply keeping the rest of the material properties constant when varying the studied feature. Otherwise, the influence of synergetic or combination effects cannot be ruled out. The photodeposition method used in this work was performed with a mild intensity light carefully chosen in order to be able to have a better control of the process and the final properties of the platinised materials. Unravelling the effect of Pt features on the improvement of TiO_2 photocatalytic activity is basic for the better understanding of the metallised systems.

The obtained materials were evaluated in the degradation reactions of two very different compounds; i.e. phenol (a well known aromatic contaminant) and methyl orange (widely used dye). Thus, the differences in activity due to the substrate to be degraded were also tested.

Beyond all that has been stated, platinum itself is one of the best catalysts for the conventional thermal oxidation of many different reactions, so the conclusions here obtained can be useful not only in the field of photocatalysis but also in any other field in material science where a careful control of the nanostructure of deposited metals may be needed.

2. Experimental

2.1. Pt- TiO_2 photocatalysts preparation

TiO_2 was prepared by the hydrolysis of titanium tetraisopropoxide (Aldrich, 97%) in isopropanol solution (1.6 M) by the addition of distilled water (volume ratio isopropanol/water 1:1). Afterward, the generated precipitate was filtered and dried at 110 °C overnight. The powders thus obtained were then sulphated by immersion in 1 M sulphuric acid solution for 1 h and calcined at 650 °C for 2 h. This treatment was performed as previous results have shown the positive effect of sulphate pre-treatment on TiO_2 where a synergetic effect between platinisation and sulphation was found resulting in an improved photocatalytic activity [28].

Photodeposition of platinum was carried out over the calcined TiO_2 powder using hexachloroplatinic acid (H_2PtCl_6 , Aldrich 99.9%) as metal precursor. Under an inert atmosphere of N_2 to avoid re-oxidation, different suspensions of TiO_2 in distilled water containing isopropanol as sacrificial donor were prepared, adding the appropriate amount of H_2PtCl_6 to obtain two desired nominal platinum loading (0.5 wt.% or 2 wt.% total to TiO_2). Final pH of the suspensions was 3.

After testing photodeposition with different light intensities, a mild intensity of 60 W/m^2 was chosen for this study provided by an Osram Ultra-Vitalux lamp (300 W) with a sun-like radiation spectrum and a main emission line in the UVA range at 365 nm. It was

found that this mild photon flux allowed a more precise control of parameters such as metal particle size. A series of samples was then prepared by illuminating the suspensions for different times (15, 30, 60, 120 and 240 min). After photodeposition, the powders were recovered by filtration and dried at 110 °C overnight.

2.2. Characterisation of the Pt- TiO_2 photocatalysts

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained on a Siemens D-501 diffractometer with Ni filter and graphite monochromator using $\text{Cu K}\alpha$ radiation. Crystallite sizes were calculated from the line broadening of the main X-ray diffraction peaks by using the Scherrer equation. Peaks were fitted by using a Voigt function.

BET surface area and porosity measurements were carried out by N_2 adsorption at 77 K using a Micromeritics ASAP 2010 instrument.

Chemical composition and total platinum content of the samples was determined by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) in a Panalytical Axios sequential spectrophotometer. XRF measurements were performed onto pressed pellets (sample included in 10 wt.% of wax).

UV–vis spectra were measured on a Varian spectrometer model Cary 100 equipped with an integrating sphere and using BaSO_4 as reference. Band-gaps values were calculated from the corresponding Kubelka–Munk functions, $F(R_\infty)$, which are proportional to the absorption of radiation, by plotting $(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{1/2}$ against $h\nu$ [29].

Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) images were obtained in a Hitachi S-4800 microscope. Transmission Electron Microscopy (TEM) was performed in a Philips CM200 instrument. In both techniques, samples were dispersed in ethanol using an ultrasonicator and dropped on a carbon grid.

Determination of the metal particle average diameter (\bar{d}) in the different samples was accomplished by counting particles in a high number of TEM images from different places of the samples. The following equation was used [30]:

$$\bar{d}(\text{nm}) = \sum d_i \times f_i$$

where d_i is the diameter of the n_i counted particles and f_i is the particle size distribution estimated by:

$$f_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

where n_i is the number of particles of diameter d_i .

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) study was carried out on a Leybold–Heraeus LHS-10 spectrometer, working with constant pass energy of 50 eV. The spectrometer main chamber, working at a pressure $<2 \times 10^{-9}$ Torr, is equipped with an EA-200 MCD hemispherical electron analyser with a dual X-ray source working with $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ eV) at 120 W and 30 mA. C 1s signal (284.6 eV) was used as internal energy reference in all the experiments. Samples were outgassed in the prechamber of the instrument at 150 °C up to a pressure $<2 \times 10^{-8}$ Torr to remove chemisorbed water.

2.3. Photocatalytic runs

The evaluation of the photocatalytic activity was performed by using two different model reactions in liquid media; the photooxidation of phenol and methyl orange.

Suspensions of the samples (1 g/l) in phenol solution (50 ppm) or Methyl Orange (50 ppm) were placed in a 400 ml pyrex discontinuous batch reactor enveloped by an aluminium foil and illuminated through a UV-transparent Plexiglas® top window (threshold absorption at 250 nm) by an Osram Ultra-Vitalux lamp (300 W) with sun-like radiation spectrum and a main line in the UVA range at 365 nm. The intensity of the incident UVA light on the solution was determined with a PMA 2200 UVA photometer

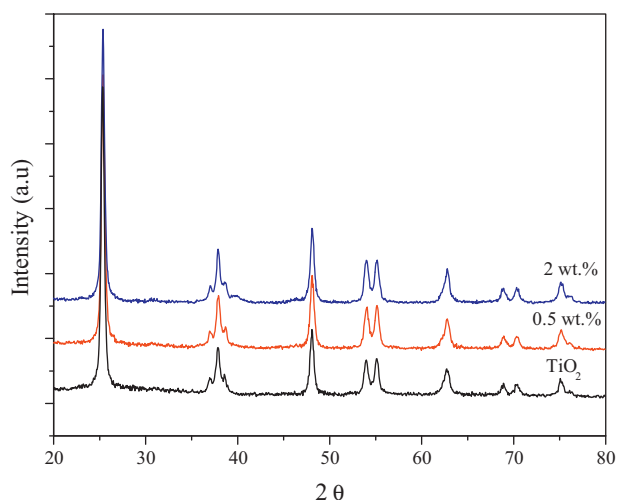


Fig. 1. XRD patterns for TiO₂ and Pt-TiO₂ photocatalysts synthesised at 120 min deposition time with different platinum loading.

(Solar Light Co.) being ca. 140 W/m². Magnetic stirring and a constant oxygen flow of 35 l/h as oxidative agent were used to produce a homogeneous suspension of the catalyst in the solution. The pH of the solutions was ca. 6. Prior illumination, catalyst-substrate equilibration was ensured by stirring the suspension 10 min in the dark.

Phenol concentration was followed by HPLC technique (Agilent Technologies 1200) equipped with UV-vis detector using an Elipse XDB-C18 column (5 μm, 4.6 mm × 150 mm). Mobile phase was water/methanol (65:35) at a flow rate of 0.8 ml/min. Methyl orange estimated by UV-vis spectroscopy by following its characteristic band at 460 nm.

Blank experiments were performed in the dark as well as with illumination and no catalyst with both substrates, without observable change in the initial concentration of phenol or methyl orange in any of the cases.

3. Results and discussion

3.1. Structural and chemical characterisation

Crystalline phase composition and degree of crystallinity of the samples were studied by XRD. Fig. 1 shows the XRD patterns for bare TiO₂ and Pt-TiO₂ with 0.5 and 2 wt.% Pt prepared with 120 min deposition time. The spectra of the samples prepared with other deposition times are similar to those in Fig. 1 and are not shown for the sake of brevity. As it can be seen, anatase is the only crystalline phase present for all the samples. The stabilisation of the anatase phase due to the sulphate pre-treatment can be noticed as no peaks of rutile phase are observed for any of the samples after calcination as high as 650 °C [31]. Peaks ascribed to metallic platinum were not observed in any case.

Anatase crystallite sizes of all samples were estimated by the Scherrer equation and the corresponding values are shown in Table 1. Anatase crystalline size in the pure TiO₂ was 20 nm and this value did not noticeably change with the addition of Pt in any of the samples.

BET surface areas are also shown in Table 1. The original non-platinised TiO₂ has a value of 58 m²/g. After photodeposition the surface area decreased in a small amount for both metal contents. Then, the area slightly increased up to a deposition time of 60 min and then decreased again for longer deposition times for both series. The initial decrease is surely produced by pore blocking by

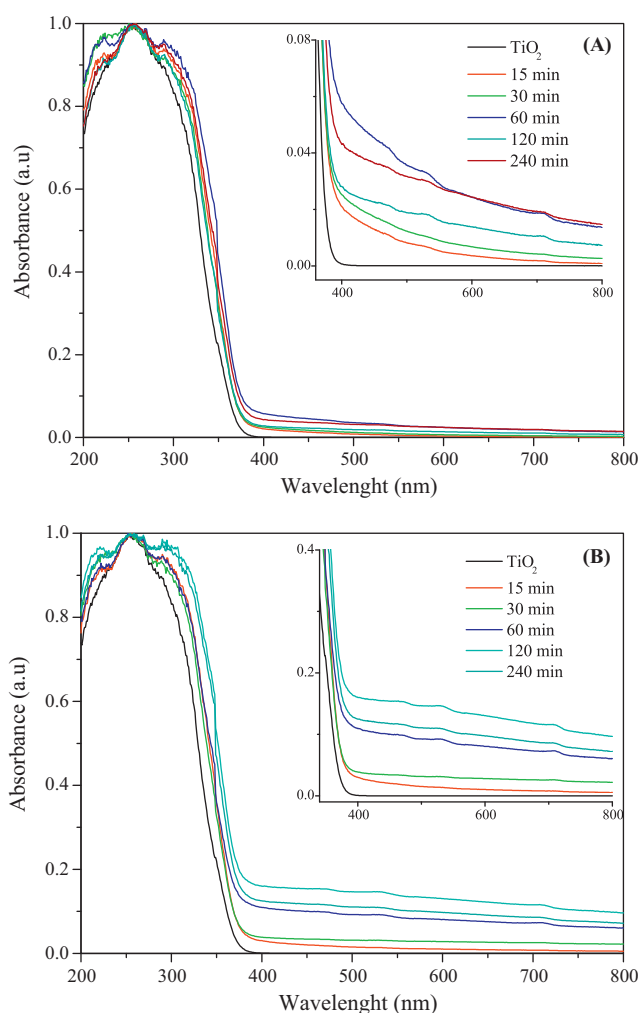


Fig. 2. UV-vis DRS spectra for TiO₂ and Pt-TiO₂ photocatalysts synthesised at the indicated deposition times: (A) 0.5 wt.% and (B) 2 wt.% Pt-TiO₂ samples.

the metal precursor. With the deposition time the small fluctuations in the surface area could be due to the cleaning of the TiO₂ surface by the photocatalytic process during photodeposition with the corresponding pore liberation.

Pt contents effectively deposited on the samples estimated by XRF are reported in Table 1. As it can be seen, the amount of Pt deposited increased with the deposition time for both Pt contents up to 60 min and then stayed the same or slightly decreased for longer times for both Pt nominal percentages studied. This decrease can be explained due to a certain degree of re-oxidation/desorption of the already reduced metal by the •OH radical formation on the TiO₂ surface as a consequence of the illumination. In any case, the real amount of Pt deposited never reached the nominal content, indicating an incomplete reduction of the precursor.

Impurities were also checked by XRF analysis. In all platinised samples a low amount of Cl[−] (between negligible and ca. 0.05%) was detected surely remaining from the platinum precursor (H₂PtCl₆). Sulphur amounts between 0.08 and 0.12% were also found in the samples remaining from the sulphate pre-treatment.

Light absorption properties of the samples were studied by UV-vis spectroscopy. UV-vis diffuse reflectance spectra of TiO₂ and Pt-TiO₂ photocatalysts in the range from 200 to 800 nm for the different deposition times are shown in Fig. 2. The characteristic sharp absorption threshold of TiO₂ around 350 nm was observed in all spectra. Pt-TiO₂ photocatalysts show a higher absorption than TiO₂ throughout the visible range (400–800 nm). The absorption of the

Table 1

Summary of some characterisation results.

	Deposition time (min)	D_{anatase} (nm)	S_{BET} (m^2/g)	wt.% Pt (XRF)	O/Ti (XPS) ratio	%Pt ⁰ (XPS)
TiO ₂	–	20	58	–	1.70	–
	15	22	48	0.23	1.89	n.d.
	30	21	49	0.24	1.88	n.d.
0.5 wt.% Pt-TiO ₂	60	21	66	0.34	1.90	n.d.
	120	20	49	0.30	1.91	n.d.
	240	21	45	0.33	1.86	n.d.
	15	21	50	0.61	1.90	13
	30	20	57	0.57	2.00	37
2 wt.% Pt-TiO ₂	60	21	62	1.41	1.92	46
	120	21	53	1.25	1.92	63
	240	20	48	1.00	1.99	61

n.d., not determined.

platinised materials in this range increased according to the Pt content (as it can be seen if comparing XRF results and insets in Fig. 2) due to a decrease in reflectivity evidenced by the dark grey colour of these samples.

Band gap energy values for all samples were estimated from the UV–vis absorption measurements. The values were in all cases 3.2 eV without any influence of the Pt content. As it can be noticed in Fig. 2, the same onset of UV absorption of non-platinised and platinised materials implies that they exhibit the same band gap energy with independence of the visible increased absorption shown by the Pt-TiO₂ samples.

3.2. Pt particle size

Morphology, Pt particle size and dispersion of the different samples were studied by FESEM and TEM.

Selected SEM pictures are shown in Fig. 3 for short deposition time (15 min) in Fig. 3A and C and long deposition time (120 min) in Fig. 3B and D, for the samples with 0.5 and 2 wt.% nominal Pt content respectively. Pt deposits appear as particles or aggregation of particles of higher brightness over the round bigger TiO₂ particles. As it can be observed, Pt deposits dispersion decreased with the deposition time for both Pt loadings while the degree of aggregation clearly increased, especially for the 2 wt.% Pt-TiO₂ series.

Metal particle size distribution on the 0.5% Pt-TiO₂ samples prepared with the different deposition times were estimated by counting a high amount of Pt particles in many different TEM pictures from several parts of the samples to achieve representative results. Fig. 4 shows selected TEM pictures of 0.5 wt.% Pt-TiO₂ samples prepared with the different deposition times, where platinum species can be seen as black dots. Histograms for particle size distribution are also depicted beside the corresponding pictures. In agreement with SEM observations, it can be seen that platinum

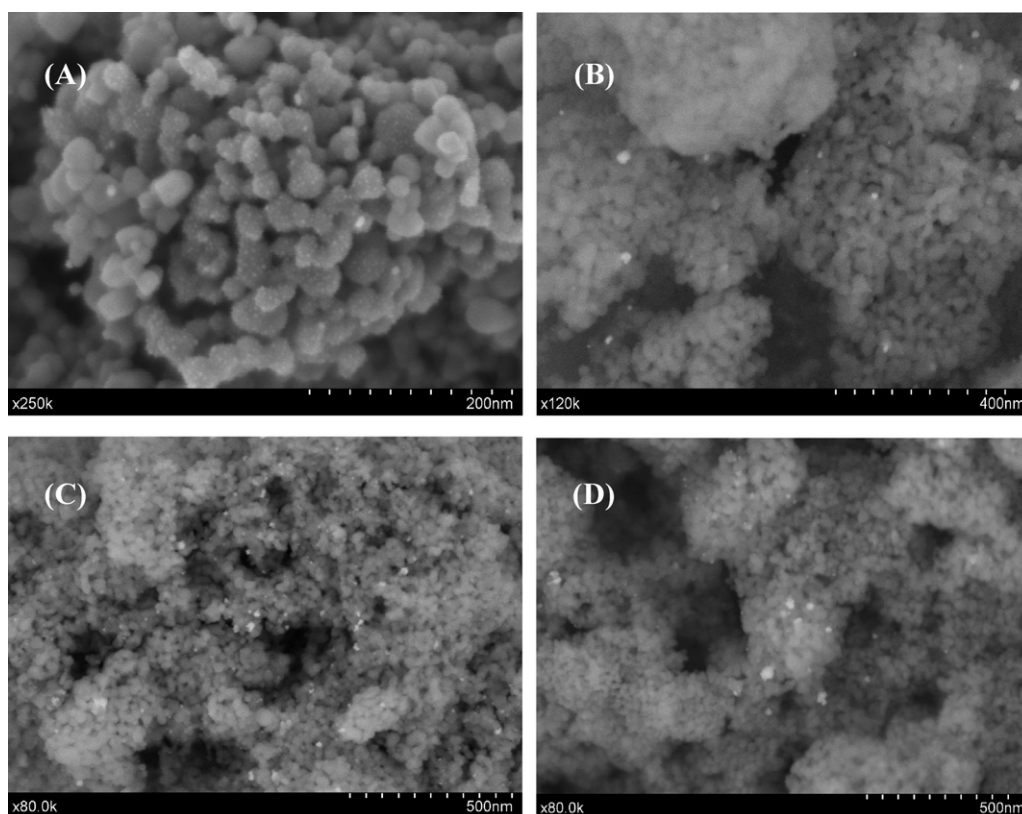


Fig. 3. SEM micrographs of Pt-TiO₂ samples prepared with different Pt loading and deposition time: 0.5 wt.% Pt-TiO₂ (A) 15 min and (B) 120 min; 2 wt.% Pt-TiO₂ (C) 15 min and (D) 120 min.

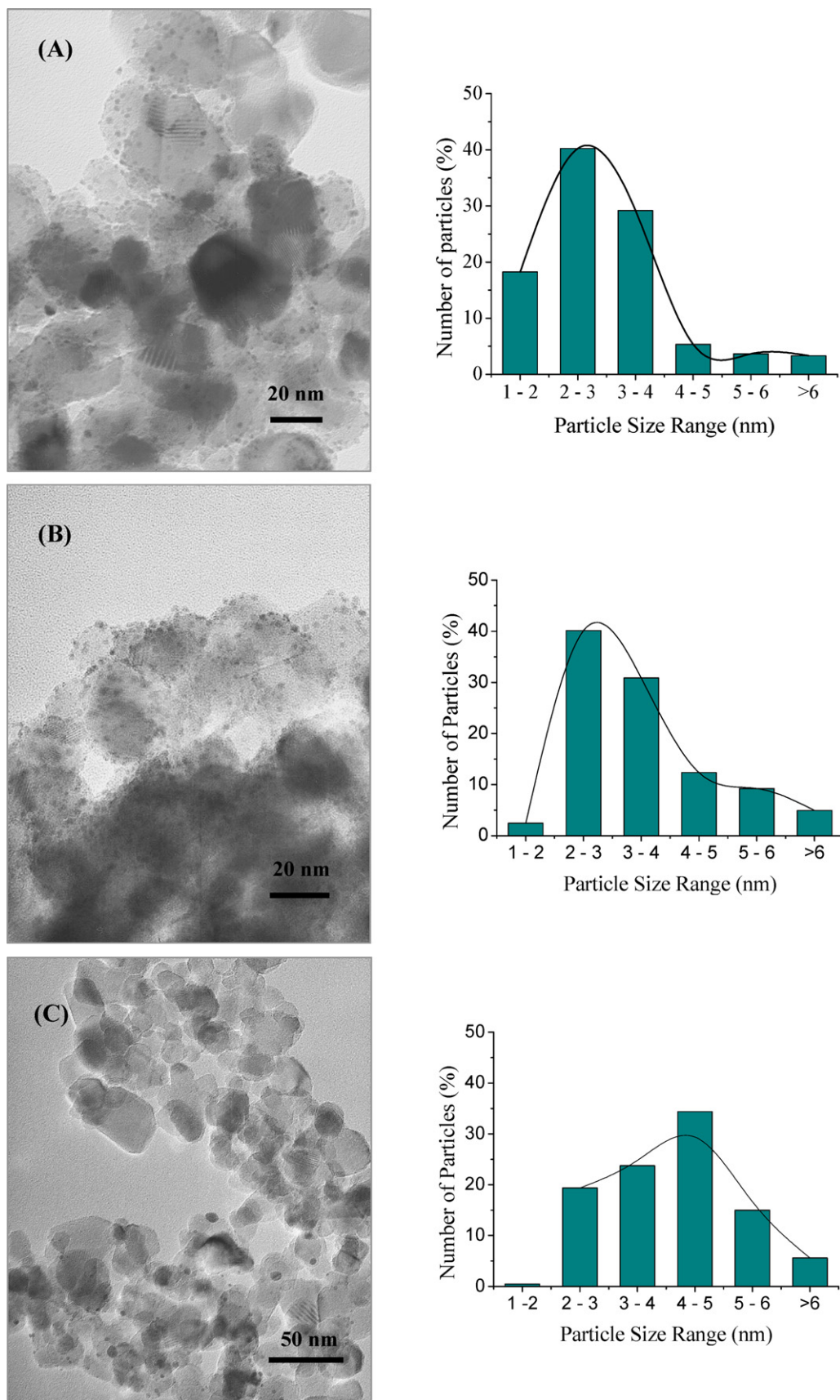


Fig. 4. TEM images and distribution of platinum particle size for 0.5 wt.% Pt-TiO₂ photocatalysts prepared with different deposition time: (A) 15 min; (B) 30 min; (C) 60 min; (D) 120 min and (E) 240 min.

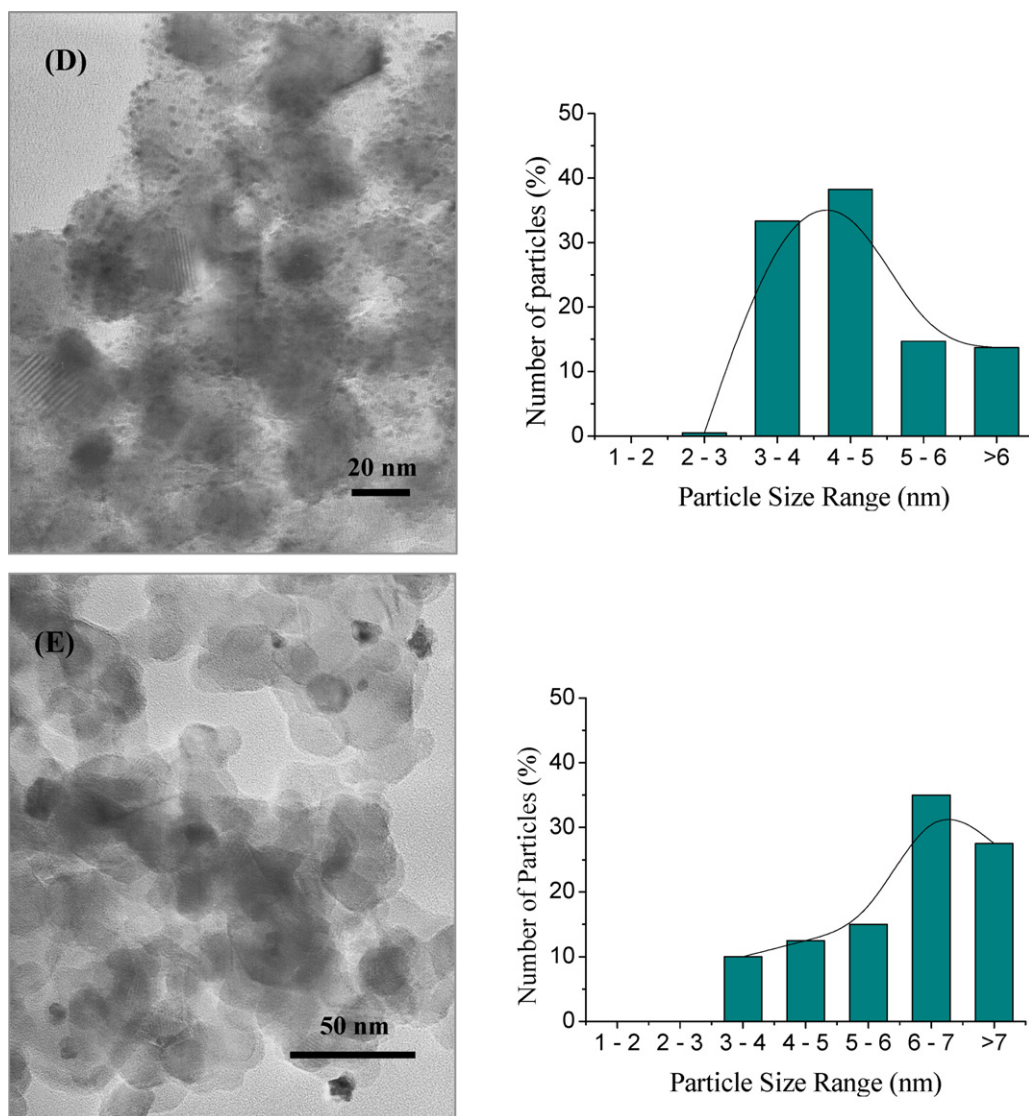
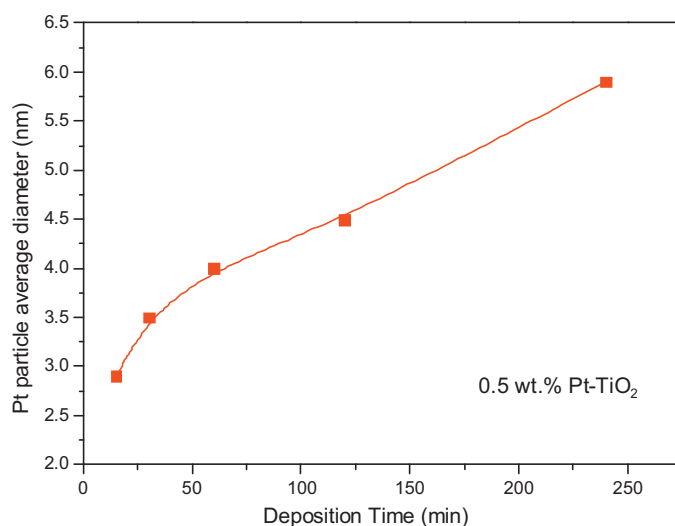


Fig. 4. (Continued).

particle sizes clearly increased with the deposition time. For 15 min the majority of metal particles are comprised between 2 and 3 nm, increasing progressively up to 240 min. For this time, the majority of particles are between 6 and 7 nm and additionally a high percentage of larger particle sizes is also found. It can also be observed a trend to form aggregations of the Pt particles for the longer deposition times, particularly for 240 min.

Photodeposition procedures reported in the literature have yielded metal deposits as small as a few nanometres or as large as several dozens of nanometres [3,5,20,26,32–34], proving the importance of choosing and controlling preparation conditions to obtain the desired properties of the materials. Moreover, this control appears crucial since size and dispersion of Pt deposits may have a direct influence on the photocatalytic properties of platinised TiO_2 .

Average platinum particle diameter was calculated by using the equation described in the experimental section and the results are plotted in Fig. 5. As it can be seen, average diameter increased linearly with the deposition time in the studied time range. These results evidence that by controlling deposition time under these experimental conditions, the average size of Pt nanoparticles can be finely tuned.

Fig. 5. Average platinum particle diameter for 0.5 wt.% Pt- TiO_2 samples as a function of deposition time.

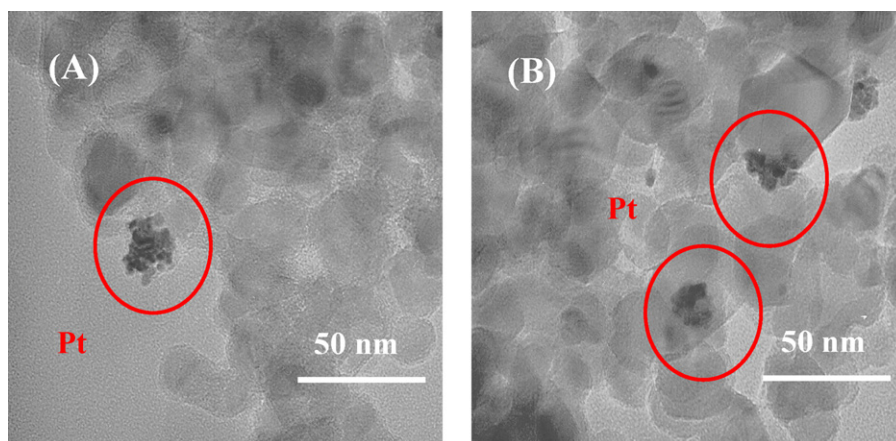


Fig. 6. TEM pictures for samples with 2 wt.% nominal Pt content, prepared with different deposition time: (A) 15 min and (B) 240 min.

Fig. 6 shows TEM pictures for samples with 2 wt.% nominal Pt content prepared with a short and a long deposition time, Fig. 6A and B respectively. It can be clearly seen that metal particles in these samples prepared with a higher metal loading are located heterogeneously forming clusters. Due to the aggregation of particles, performing the estimation of Pt particle size distribution in these samples was not possible. Nevertheless, as it can be qualitatively observed in the TEM images in Fig. 6 and in many others not shown, the size of individual Pt particles also increased with the deposition time.

Aggregation and growth of platinum particles with the deposition time and metal loading could be understood considering the mechanism of photodeposition for the metal reduction on the TiO₂ surface [23]. Platinum particles are nucleated on the TiO₂ surface with preferential deposition at oxygen vacancies where a high-electron density can be found. After reduction, platinum atoms have a valence electronic structure configuration s^1d^9 and with the adsorption and reduction on the oxygen vacancies, the empty orbitals of the metal atoms could be filled by the photogenerated electrons produced in the TiO₂, thus the electronic configuration of Pt could become the more stable s^2d^{10} . Reduction of new $[PtCl_6]^{2-}$ ions can only take place where photogenerated electrons arrive at the surface. The increased electron density on Pt atoms will hinder to a certain degree the creation of new nucleation sites on the TiO₂ surface and the reduction of the platinum precursor will take place preferentially over already adsorbed platinum on the surface making the deposits growth larger forming aggregates.

3.3. Pt chemical state

XPS analyses were performed for all the samples. The Ti 2p_{3/2} core level spectra were similar for the TiO₂ and the Pt-TiO₂ samples with peaks centred at binding energies 458.5 ± 0.1 eV, corresponding to Ti⁴⁺ in the TiO₂ network as the main component. Similarly, O 1s peaks were located at binding energies 529.8 ± 0.2 eV in all samples corresponding to lattice oxygen in TiO₂. These peaks were asymmetric (spectra not shown) with broad shoulders at higher binding energies ascribed to oxygen in surface hydroxyl groups. The shoulder was more pronounced in the platinised samples than in pure TiO₂, indicating a higher degree of hydroxylation in the former; however no significant differences among the samples prepared with different deposition times could be found.

O/Ti ratios estimated by XPS are presented in Table 1. The ratio for TiO₂ was found to be much lower than the stoichiometric value, indicating the presence of a certain amount oxygen vacancies on the surface. It has been reported that sulphate pre-treatment of

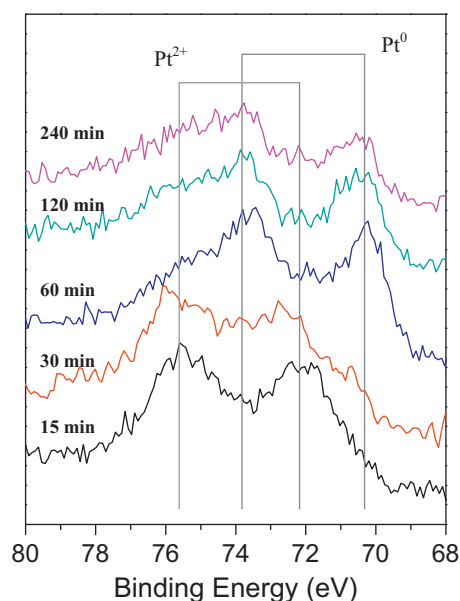


Fig. 7. XPS Pt 4f core level spectra for 2 wt.% Pt-TiO₂ catalysts prepared with the indicated deposition time.

TiO₂ and further calcination at relatively high temperature (650 °C) produces an oxygen vacant rich surface, which is a favourable circumstance for noble metal deposition [28]. As it can be seen in Table 1, O/Ti ratio increased to values close to 2 for the platinised samples, suggesting that the oxygen vacancies are partially annihilated during the photodeposition process, in agreement with previous results [28]. Oxygen from hydroxyl groups in the more hydroxylated surface of the platinised samples would also contribute to increase the O/Ti ratio.

The study of XPS Pt 4f peak region can provide information concerning the oxidation state of the Pt adsorbed species on the TiO₂ surface. In Pt-TiO₂ systems, the metal oxidation state is one of the factors with a stronger influence in the photocatalytic properties, being Pt⁰ generally accepted as the state of platinum leading to most favourable results in photocatalytic activity [16]. Pt 4f region is formed by a doublet corresponding to the signals for 4f_{7/2} and 4f_{5/2}. The Pt 4f_{7/2} binding energy for metallic platinum (Pt⁰) appears near 70.5 eV while for oxidised forms (Pt⁴⁺/Pt²⁺) appears at higher binding energies with values ca. 74.5 and 72.5 eV, respectively [15].

XPS Pt 4f region for the Pt-TiO₂ samples with 2 wt.% metal content and prepared with the different deposition times is shown in Fig. 7. All the spectra were calibrated with the C 1s peak at

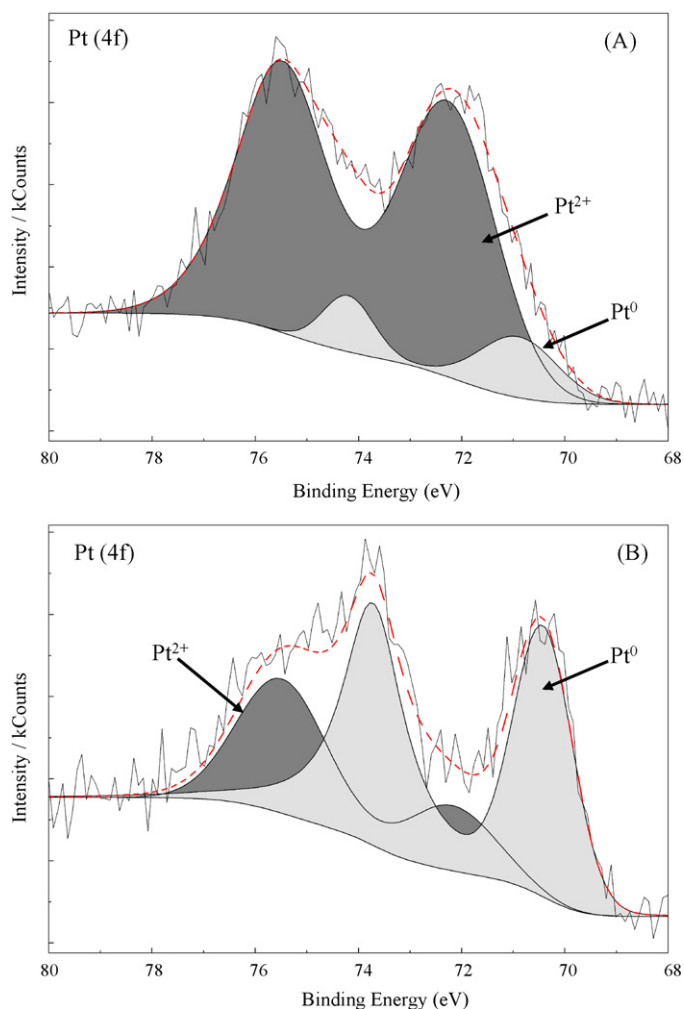


Fig. 8. XPS Pt 4f region for 2 wt.% Pt-TiO₂ samples prepared with different deposition times: (A) 15 min and (B) 120 min.

284.6 eV attributed to “adventitious” surface carbon. As it can be seen, platinum on the samples prepared with 15 and 30 min deposition time appears at binding energies which can be assigned to oxidation state 2+. Thus, H₂PtCl₆ precursor was not efficiently reduced for these short deposition times and the majority of the metal remained oxidised. On the contrary, for the samples prepared with longer deposition times, platinum can be undoubtedly assigned to metallic state, even though a certain contribution of Pt²⁺ can be also evidenced. In agreement with results reported by Kozlova et al. [26] the measured Pt 4f_{7/2} binding energy for these longer deposition times is slightly shifted to lower binding energies compared to typical bulk metallic platinum, suggesting electron transfer from the TiO₂ to the Pt which can be considered as an electron-rich state of the metal (Pt^{δ-}).

Pt 4f_{7/2} and Pt 4f_{5/2} doublets were deconvoluted using the UNIFIT 2009 software [35] assuming a doublet separation of 3.3 eV of the two components. A Shirley type background was subtracted from each spectrum. In this analysis the Ti 3s signal with maximum around 63 eV, in the proximity to the Pt 4f region, was also taken into account. The deconvolution of the doublets gave us an estimation of the Pt⁰/Pt²⁺ fractions in the different samples. As an example, Fig. 8 shows this deconvolution for the samples prepared with 15 and 120 min deposition time. The estimated fraction of metallic platinum as a function of the deposition time is shown in Table 1. As it can be seen, the fraction of Pt⁰ increased notably with the deposition time up to 120 min, reaching a value of ca. 60%, and

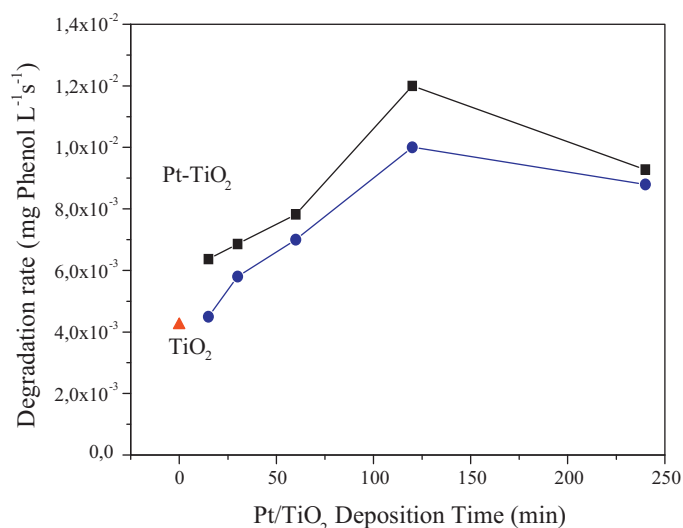


Fig. 9. Initial reaction rates for phenol photo-oxidation (milligram of phenol per litre and second) over Pt-TiO₂ photocatalysts as a function of Pt deposition time: (▲) TiO₂; (■) 0.5 wt.% Pt/TiO₂; (●) 2 wt.% Pt-TiO₂.

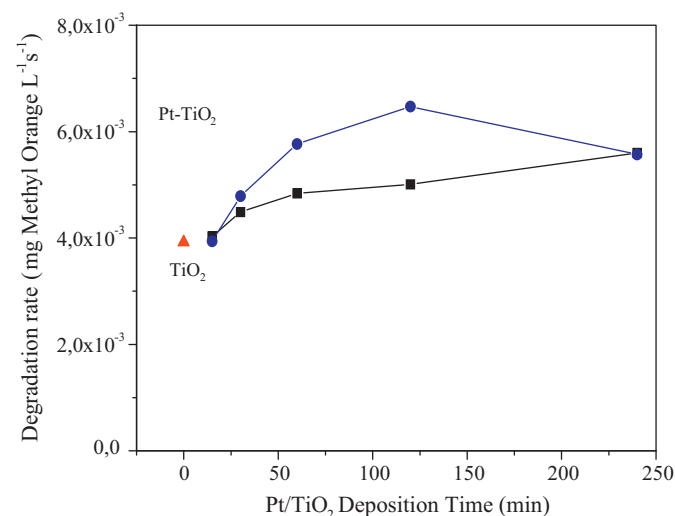


Fig. 10. Initial reaction rates for methyl orange photo-oxidation (milligram of methyl orange per litre and second) over Pt-TiO₂ photocatalysts as a function of Pt deposition time: (▲) TiO₂; (■) 0.5 wt.% Pt/TiO₂; (●) 2 wt.% Pt-TiO₂.

then remained constant for the longer time of 240 min. It can be noted that the photodeposition process is not able to reduce the totality of the precursor for any deposition time, and it seems that the maximum fraction of Pt⁰ that can be obtained is approximately 60%.

For the 0.5 wt.% Pt-TiO₂ series, Pt 4f XPS signal to noise ratio was too low to allow any accurate enough analysis of the region due to the low content of the metal. In any case, it could be assumed a similar trend than the one observed for 2 wt.% Pt-TiO₂ samples.

3.4. Photocatalytic activity

Photocatalytic activity was evaluated using the photooxidation of phenol and methyl orange in liquid media as test reactions. Values of the photodegradation rates for phenol and methyl orange oxidation are shown in Figs. 9 and 10 respectively.

For both tested reactions, the addition of Pt improved the photocatalytic efficiency of bare TiO₂ in higher or lower amount depending on the deposition time considered. For phenol

oxidation the activity increased gradually with the deposition time up to 120 min and then decreased for the longer deposition time of 240 min in both 0.5 and 2 wt.% Pt-TiO₂ samples. For methyl orange oxidation over the 0.5 wt.% Pt-TiO₂ the activity increased with the deposition time for all the studied times. Alike to phenol oxidation, methyl orange oxidation rate over 2 wt.% Pt-TiO₂ samples also increased up to 120 min and then decreased for the sample prepared with 240 min deposition time.

In the analysis of the activity results several parameters have to be considered. As it has been seen in the previous section, surface area, crystalline phase composition and light absorption properties are similar in the different samples and therefore no influence of these parameters on the activity should be expected. Besides, as it can be seen in Table 1, the amount of deposited Pt increased slightly up to 60 min deposition time and then stayed approximately the same (for both nominal Pt contents). S_{BET} also increased slightly up to 60 min and then decreased a little for longer deposition times. On the contrary, the activity increased in any considered case up to 120 min deposition time, with independence of the values of these parameters and therefore other arguments have to be considered.

The improvement in the photoactivity of TiO₂ by platinisation has been ascribed to the role of Pt deposits as electron wells thus inhibiting to a higher degree the recombination of photogenerated charge carriers. This will be theoretically more effective over small platinum deposits due to the higher surface area to volume ratio. However, according to our results, even more important than metal deposit size is the oxidation state of the metal. Platinum should be in its metallic form in order to allow the formation of a Schottky junction with the TiO₂ producing the above explained mechanism of enhancement. Thus, the activity for both tested reaction increased over the samples prepared with a deposition time up to 120 min, where a maximum in the Pt⁰ fraction was observed. For longer deposition time (240 min) the fraction of metallic platinum remained approximately the same and then the larger average metal size surely made that the activity fell again. In this context, the insignificant improvement of the TiO₂ activity by photodeposition for 15 min, even though they presented the smallest size, can be understood by noticing that with this time platinum deposits are mainly in oxidised form.

Regarding the substrate to be degraded (phenol or methyl orange), same activity trend was found for both reactions. Thus, no important influence of the substrate was found, in contrast with other reported results [8,18,36] where the model reaction chosen for the activity tests appeared as a key factor for the improvement or reduction of the TiO₂ activity by platinisation.

On the contrary, the substrate plays a significant role in the influence of metal content on the activity. Thus, the activity for the series of samples with 0.5 wt.% nominal content of Pt is higher than for the series with 2 wt.% for phenol oxidation but the opposite can be observed for methyl orange degradation. This could be related to different adsorption properties of the samples depending on the metal loading together with different adsorption affinity of the two substrates which could favour the photooxidation of one or the other [37]. FTIR studies to elucidate this point are currently underway.

In conclusion, it becomes clear that information about platinum oxidation state and deposit sizes has to be always required for the understanding of photocatalytic properties of platinised systems.

4. Conclusions

The photodeposition of Pt on TiO₂ under different experimental conditions was performed and the photocatalytic activity of the obtained Pt-TiO₂ materials was evaluated by following

the phenol and methyl orange oxidation reactions. Pt particle size could be precisely tuned by changing deposition time under medium light intensity during the photodeposition. Average platinum deposit size was increased from ca. 3 nm for 15 min to ca. 6 nm for 240 min deposition time. Platinum chemical state also depended strongly on the deposition time used during the photodeposition.

Photocatalytic activity results showed that platinum should be in its metallic state to produce an effective improvement of the activity regardless the size of Pt deposits (in the range 3–6 nm). When the fraction of Pt⁰ was the same on the samples, the size of the metal deposit became the decisive factor for explaining the improvement of efficiency. Thus, it is always necessary to know platinum oxidation state and deposit sizes to compare and explain the photocatalytic properties of Pt-TiO₂ systems.

As often found in catalysis, a compromise of different factors has to be reached for the optimisation of the catalyst activity properties.

Acknowledgements

This research was financed by the Spanish Ministerio Ciencia e Innovación (Project Ref. CTQ2011-26617-C03-02). J.J. Murcia would like to thank CSIC for the concession of a JAE grant. CITIUS (University of Seville) is acknowledged for XPS and XRF measurements.

References

- [1] A.A. Ismail, D.W. Bahnemann, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 5784–5791.
- [2] Z. Yu, S.S.C. Chuang, *Applied Catalysis B: Environmental* 83 (2008) 277–285.
- [3] C. Millon, D. Riassetto, G. Berthome, F. Roussel, M. Langlet, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 189 (2007) 334–348.
- [4] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, *Journal of Physical Chemistry C* 13 (2009) 12840–12847.
- [5] V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, A. Eliyas, L. Petrov, *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (2006) 266–271.
- [6] A. Patsoura, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Catalysis Today* 124 (2007) 94–102.
- [7] S.G. Kumar, L.G. Devi, *Journal of Physical Chemistry A* 115 (2011) 13211–13241.
- [8] J. Lee, W. Choi, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 7399–7406.
- [9] B.K. Vijayan, N.M. Dimitrijevic, J. Wu, K.A. Gray, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 21262–21269.
- [10] C.H. Huang, I.K. Wang, Y.M. Lin, Y.H. Tseng, C.M. Lu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 316 (2010) 163–170.
- [11] Y. Ishibai, J. Sato, T. Nishikawa, S. Miyagishi, *Applied Catalysis B: Environmental* 79 (2008) 117–121.
- [12] S. Sakthivel, M.V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D.W. Bahnemann, V. Murugesan, *Water Research* 38 (2004) 3001–3008.
- [13] S.K. Lee, A. Mills, *Platinum Metals Review* 47 (2003) 61–72.
- [14] V. Keller, P. Bernhardt, F. Garin, *Journal of Catalysis* 215 (2003) 129–138.
- [15] A.V. Vorontsov, E.N. Savinova, J. Zhensheng, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 125 (1999) 113–117.
- [16] W.Y. Teoh, L. Mädler, R. Amal, *Journal of Catalysis* 251 (2007) 271–280.
- [17] L.A. Pretzer, P.J. Carlson, J.E. Boyd, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 200 (2008) 246–253.
- [18] U. Siemon, D. Bahnemann, J.J. Testa, D. Rodriguez, M.I. Litter, N. Bruno, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 148 (2002) 247–255.
- [19] F. Denny, J. Scott, K. Chiang, W.Y. Teoh, R. Amal, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 263 (2007) 93–102.
- [20] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, *Catalysis Today* 129 (2007) 43–49.
- [21] S. Hwang, M.C. Lee, W. Choi, *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 49–63.
- [22] S. Sato, *Journal of Catalysis* 92 (1985) 11–16.
- [23] F. Zhang, J. Chen, X. Zhang, W. Gao, R. Jin, N. Guan, Y. Li, *Langmuir* 20 (2004) 9329–9334.
- [24] M.C. Hidalgo, J.J. Murcia, J.A. Navío, G. Colón, *Applied Catalysis A* 397 (2011) 112–120.
- [25] C.M. Ma, Y.W. Lee, G.B. Hong, T.L. Su, J.L. Shie, C.T. Chang, *Journal of Environmental Sciences* 23 (2011) 687–692.
- [26] E.A. Kozlova, T.P. Lyubina, M.A. Nasalevich, A.V. Vorontsov, A.V. Miller, V.V. Kaichev, V.N. Parmon, *Catalysis Communications* 12 (2011) 597–601.
- [27] B. Llano, G. Restrepo, J.M. Marín, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, *Applied Catalysis A* 387 (2010) 135–140.

- [28] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008) 49–55.
- [29] S.P. Tandon, J.P. Gupta, *Physica Status Solidi* 38 (1970) 363–367.
- [30] A. Baylet, C. Capdeillayre, L. Retailleau, J.L. Valverde, P. Vernoux, A. Giroir-Fendler, *Applied Catalysis B: Environmental* 102 (2011) 180–189.
- [31] G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, *Applied Catalysis B: Environmental* 45 (2003) 39–50.
- [32] H.T. Gomes, B.F. Machado, A.M.T. Silva, G. Dražić, J.L. Faria, *Materials Letters* 65 (2011) 966–969.
- [33] S.W. Lam, K. Chiang, T.M. Lim, R.G. Amal, K-C. Low, *Applied Catalysis B: Environmental* 72 (2007) 363–372.
- [34] D. Riassetto, C. Holtzinger, M. Messaoud, S. Briche, G. Berthomé, F. Roussel, L. Rapenne, M. Langlet, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 202 (2009) 214–220.
- [35] University of Leipzig, Germany, www.uni-leipzig.de/~unifit.
- [36] D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J.J. Testa, C.A. Emilio, M.I. Litter, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 148 (2002) 223–231.
- [37] C. Hu, Y. Tang, Z. Jiang, Z. Hao, H. Tang, P.K. Wong, *Applied Catalysis A* 253 (2003) 389–396.

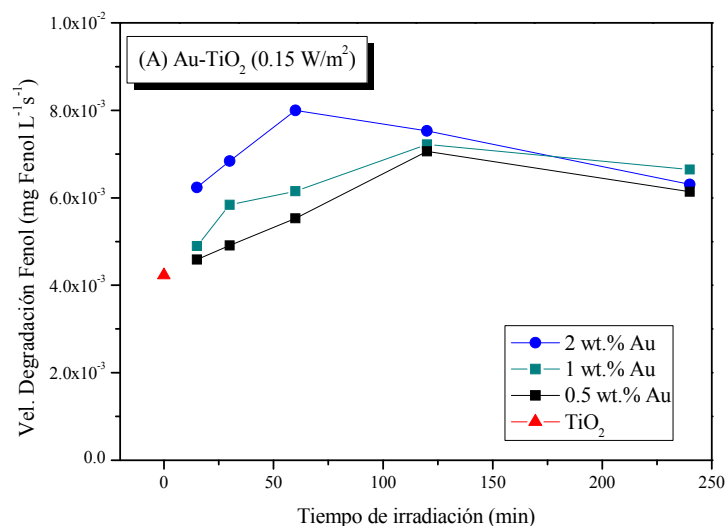
CAPÍTULO 5

FOTO-DEGRADACIÓN DE FENOL SOBRE SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS Au-TiO₂

5.1 RESUMEN GENERAL DE RESULTADOS

En este capítulo se estudia la degradación fotocatalítica de fenol (DFC) sobre TiO₂ y sobre sistemas Au-TiO₂ preparados por fotodeposición con un contenido nominal de metal de 0.5, 1 y 2 wt.%. La fotodeposición se realizó usando diferentes intensidades de luz incidente (0.15 y 140 W/m²) y tiempos de irradiación entre 15 y 240 min.

En la Figura 5.1 (A) se representan los valores de velocidad de degradación de fenol obtenidos sobre la serie de muestras preparadas bajo una intensidad de luz de 0.15 W/m². En esta serie, se observa que la velocidad de degradación aumenta progresivamente con el contenido de Au; así, los fotocatalizadores Au-TiO₂ con un contenido nominal de oro de 2 wt.% presentan la mayor actividad en la DFC de fenol.



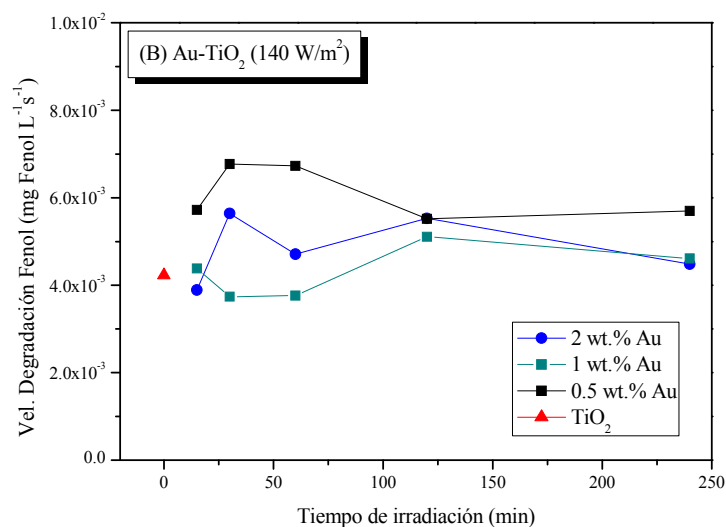


Figura 5.1. DFC de Fenol sobre catalizadores TiO₂ y Au-TiO₂ preparados con diferente intensidad de luz, contenidos de Au de 0.5, 1 y 2 wt.% y tiempos de irradiación de 15 a 240 min.

Se observó además que la velocidad de degradación de fenol aumenta con el tiempo de irradiación usado para la preparación de los catalizadores, hasta 120 min para catalizadores con 0.5 y 1 wt.% de contenido nominal de Au y hasta 60 min para las muestras 2 wt.% Au-TiO₂. Sobre los catalizadores preparados con 240 min de tiempo de irradiación se produce una disminución notable de la actividad.

Por otra parte, fue posible establecer que la fotodeposición de oro usando una alta intensidad de luz (140 W/m²) no supone un mejoramiento significativo en la actividad fotocatalítica del TiO₂ en la degradación del fenol, e incluso en algunos casos la adición de Au tiene un efecto perjudicial sobre la actividad como se puede observar en la Figura 5.1 (B).

Las mediciones realizadas por TOC mostraron que los fotocatalizadores Au-TiO₂ preparados con baja intensidad de luz y tiempos de irradiación superiores a 30 min, permiten alcanzar prácticamente la mineralización total del fenol después de 120 min de reacción (0.02–0.04 mg/L TOC). En el caso del TiO₂ puro y los catalizadores Au-TiO₂ preparados con alta intensidad de luz, los valores de carbono orgánico total medidos al finalizar la reacción oscilan entre 5 y 25 ppm. De acuerdo con el análisis realizado por HPLC, el carbono orgánico total remanente proviene del fenol, el catecol y la hidroquinona como intermediarios de reacción.

5.2 CONCLUSIONES

Las condiciones experimentales usadas durante la fotodeposición, afectan de manera significativa las propiedades finales de los materiales metalizados. A través de la irradiación con baja intensidad de luz, la cantidad y las propiedades del oro fotodepositado sobre TiO₂ se pueden controlar de manera efectiva, lo que permite obtener materiales fotocatalíticos mejorados.

En todas las series de catalizadores Au-TiO₂ preparadas se observó que la velocidad y el rendimiento de la fotodeposición aumentan con el tiempo de irradiación usado en la preparación de los materiales. Se observó también que el rendimiento de la fotodeposición es mayor en la serie de muestras obtenidas con alta intensidad de luz (140 W/m²).

La fotodeposición de oro usando una alta intensidad de luz no es un método efectivo para la preparación de catalizadores Au-TiO₂ con propiedades fotocatalíticas optimizadas. Estas condiciones de preparación llevan a obtener materiales con un gran tamaño de partícula de oro y una distribución heterogénea del metal sobre la superficie del TiO₂. Por el contrario cuando la fotodeposición se lleva a cabo a una intensidad de luz de 0.15 W/m², se obtienen depósitos de oro de menor tamaño y materiales Au-TiO₂ con una actividad fotocatalítica mejorada para el proceso de foto-degradación de fenol.

El tamaño y la forma de los depósitos de oro tienen una gran influencia sobre el mejoramiento de la actividad fotocatalítica del TiO₂. Así, se observó que en la serie de catalizadores Au-TiO₂ preparados con alta intensidad de luz, el gran tamaño de los depósitos de oro puede hacer que estos actúen como centros de recombinación más que como trampa para los electrones fotogenerados; adicionalmente se puede producir una obstrucción de los sitios de reacción presentes en la superficie del TiO₂ y a la vez una disminución de la capacidad de absorción de luz por parte de este óxido, limitando así la producción de los pares electrón-hueco. Lo anterior puede explicar la menor actividad fotocatalítica observada en estos catalizadores.

Se encontró que la fracción de oro metálico aumenta con el tiempo de irradiación usado en la síntesis de los catalizadores. El aumento de la cantidad de oro depositado y de la fracción de Au⁰, serían los factores responsables del aumento en la actividad fotocatalítica con el tiempo de irradiación.

En los catalizadores 0.5 wt.% Au-TiO₂ se alcanzó un máximo de actividad sobre las muestras preparadas con 120 min de irradiación. En el caso de los materiales con un

contenido de oro de 2 wt.%, fue posible obtener la mayor actividad catalítica en la muestra preparada con 60 min de irradiación. Para tiempos de irradiación más prolongados, se produce una agregación y un mayor crecimiento de los depósitos de oro, esto puede hacer que la actividad catalítica disminuya.

La discusión y el análisis detallado de los resultados del presente estudio se incluyen en la siguiente publicación:

M.C. Hidalgo, J.J. Murcia, J.A. Navío, G. Colón. “Photodeposition of gold on titanium dioxide for photocatalytic phenol oxidation”. *Applied Catalysis A: General* **397** (2011) 112–120.

Este artículo se adjunta a continuación.



Photodeposition of gold on titanium dioxide for photocatalytic phenol oxidation

M.C. Hidalgo*, J.J. Murcia, J.A. Navío, G. Colón

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), Consejo Superior de Investigaciones Científicas CSIC - Universidad de Sevilla, Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 January 2011

Received in revised form 15 February 2011

Accepted 19 February 2011

Available online 24 February 2011

Keywords:

Photocatalysis

Au/TiO₂

Gold

Photodeposition

Light intensity

Phenol photodegradation

ABSTRACT

The influence of experimental conditions during the photodeposition in the preparation of supported Au on TiO₂ has been studied. Besides preparation pH, light intensity and deposition time showed to have a high influence on the final properties of gold deposits.

Photodeposition using illumination with a high light intensity UV–vis lamp (140 W/m² UVA range) resulted to be an ineffective method for obtaining nanoparticles of gold on the titania, producing very large and poorly distributed gold deposits. Thus obtained materials did not show any important improvement of their photocatalytic activity tested for phenol oxidation.

By contrast, photodeposition using a low light intensity of illumination (0.15 W/m² UVA range), produced materials with notably improved photocatalytic activity. The illumination with such a low light intensity allowed the control of the amount, aggregation and oxidation state of gold by changing deposition time, enabling a feasible method of tailoring Au–TiO₂ with the appropriate properties for a high photocatalytic activity.

Best photocatalytic behaviour for phenol photodegradation was obtained for Au–TiO₂ samples prepared by photodeposition at low light intensity with 120 min photodeposition time for catalysts with a 0.5% and 1% nominal content of gold and with 60 min photodeposition time for catalyst with a 2% nominal content of gold.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the last years gold nanoparticles have been extensively studied due to the increasingly finding of a high number of potential applications, including biolabeling, electron-transfer processes and catalysis [1]. For catalytic applications, size and shape of supported gold particles have a crucial role on the activity of the materials [2]. Thus, fundamental studies concerning preparation methods and their influence on the final properties of gold particles are still of great importance.

Heterogeneous photocatalysis using TiO₂ has been proven to effectively degrade a great number of organic pollutants in air and wastewaters, being a promising environmental cleaning technology, especially for low levels of contaminants [3]. In photocatalysis, deposition of noble metals, such as Pt, Au or Ag, over TiO₂ has been used for many years as a means for enhancing the photocatalytic activity of this photocatalyst. The improvement of the photoactivity has been ascribed to a decrease in the recombination rate of photogenerated charges when the metal particles act as electron collectors [4–6]. Increasing the lifetime of the charges will increase their chances to diffuse to the surface and participate in the photo-

catalytic process, promoting the reduction half-reaction considered to be the rate-limiting step in photocatalysis; i.e. reduction of O₂ by conduction band electrons. The efficiency of this process depends highly on the amount, oxidation state, size and dispersion of the metal on the TiO₂ surface [7].

The most widely used method for preparing Au–TiO₂ catalysts has been the deposition–precipitation method [8]. Photodeposition has often been found as a quite ineffective method for obtaining Au–TiO₂ catalysts of high activity [9–11]. However, most of the published papers reporting the preparation of metallised TiO₂ by photodeposition used very high intensity of illumination and/or long irradiation times of several hours [9,11,12]. Only few works have studied photodeposition parameters, such as nature of the support, pH or kind of lamp used for the illumination [13–15].

In this context, the study of some parameters which may have an influence on the final properties of gold deposited on TiO₂ by photodeposition was attempted. Thus, parameters such as light intensity and deposition time were varied and the effect on the amount, size and oxidation state of gold was studied with the purpose of obtaining optimised materials for photocatalytic applications.

The pH is also an important parameter with high influence in the method of photodeposition, although in the present paper all the results are from samples prepared at pH 2.8. Experiments with preparations at basic pH are currently underway.

* Corresponding author. Tel.: +34 954489550; fax: +34 954460665.

E-mail address: mchidalgo@icmse.csic.es (M.C. Hidalgo).

The study was focused on obtaining catalysts with improved photocatalytic activity for water decontamination; however, conclusions could easily be useful if extended to the preparation of supported gold for its application to other areas of catalysis.

2. Material and methods

2.1. Synthesis procedure

TiO₂ was prepared by the hydrolysis of titanium tetraisopropoxide (Aldrich, 97%) in isopropanol solution (1.6 M) by the addition of distilled water (volume ratio isopropanol/water 1:1). Afterward, the generated precipitate was filtered and dried at 110 °C overnight. The powders thus obtained were then sulphated by immersion in 1 M sulphuric acid solution for 1 h and calcined at 650 °C for 2 h.

Photodeposition of gold was performed over the calcined TiO₂ powder using gold (III) chloride trihydrate (HAuCl₄, Aldrich 99.9%) as metal precursor. Different series of samples were prepared varying parameters such as light intensity and deposition time during the photodeposition.

Under N₂ inert atmosphere, different suspensions of TiO₂ in distilled water containing isopropanol which acts as sacrificial donor were prepared, adding the appropriate amount of HAuCl₄ to obtain a nominal gold loading of 0.5, 1 or 2% weight total to TiO₂. Final pH of the suspensions was 2.8.

Photodeposition of gold was then performed by illuminating the suspensions for different times (from 15 to 240 min) with an Osram Ultra-Vitalux lamp (300 W) with a sun-like radiation spectrum and a main emission line in the UVA range at 365 nm. The intensity of the lamp was also varied by introducing a filter that cut down a high part of the UV-light emitted; i.e. from 140 W/m² without the filter to 0.15 W/m² with the filter (determined with a PMA 2200 UVA Photometer Solar Light Co.). After photodeposition, the powders were recovered by filtration and dried at 110 °C overnight.

Therefore, two series of samples were prepared; the first one with high light intensity (140 W/m²) for two different deposition times (15 and 120 min) and different nominal gold contents (0.5, 1 and 2%) and the second one with low light intensity (0.15 W/m²) for different deposition times (15, 30, 60, 120 and 240 min) and different nominal gold contents (0.5, 1 and 2%), as indicated in Table 1.

2.2. Characterisation techniques

Crystalline phase composition and degree of crystallinity of the samples were estimated by X-ray diffraction (XRD). XRD patterns were obtained on a Siemens D-501 diffractometer with Ni filter and graphite monochromator using Cu K α radiation. Crystallite sizes were calculated from the line broadening of the main X-ray diffraction peaks by using the Scherrer equation. Peaks were fitted by using a Voigt function.

BET surface area and porosity measurements were carried out by N₂ adsorption at 77 K using a Micromeritics ASAP 2010 instrument.

Chemical composition and total gold content of the samples was determined by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) in a Panalytical Axios sequential spectrophotometer. XRF measurements were performed onto pressed pellets (sample included in 10 wt % of wax).

Light absorption properties of the samples were studied by UV–vis spectroscopy. UV–vis spectra were measured on a Varian spectrometer model Cary 100 equipped with an integrating sphere and using BaSO₄ as reference. Band-gaps values were calculated from the corresponding Kubelka–Munk functions, $F(R_{\infty})$, which are

proportional to the absorption of radiation, by plotting $(F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^2$ against $h\nu$.

Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images were obtained in a Hitachi S-4800 microscope. Transmission electron microscopy (TEM) was performed in a Philips CM200 instrument. In both techniques, samples were dispersed in ethanol using an ultrasonicator and dropped on a carbon grid.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) study was carried out on a Leybold–Heraeus LHS-10 spectrometer, working with constant pass energy of 50 eV. The spectrometer main chamber, working at a pressure $<2 \times 10^{-9}$ Torr, is equipped with an EA-200 MCD hemispherical electron analyser with a dual X-ray source working with Al K α ($h\nu = 1486.6$ eV) at 120 W and 30 mA. C 1s signal (284.6 eV) was used as internal energy reference in all the experiments. Samples were outgassed in the prechamber of the instrument at 150 °C up to a pressure $<2 \times 10^{-8}$ Torr to remove chemisorbed water.

2.3. Photocatalytic activity tests

The evaluation of the photocatalytic activity was performed by using the photooxidation of phenol as model reaction.

Suspensions of the samples (1 g/L) in phenol solution (50 ppm) were placed in a 400 ml pyrex discontinuous batch reactor enveloped by an aluminum foil and illuminated through a UV-transparent Plexiglas® top window (threshold absorption at 250 nm) by an Osram Ultra-Vitalux lamp (300 W) with sun-like radiation spectrum and a main line in the UVA range at 365 nm. The intensity of the incident UVA light on the solution was determined with a PMA 2200 UVA photometer (Solar Light Co.) being ca. 140 W/m².

Magnetic stirring and a constant oxygen flow as oxidative agent were used to produce a homogeneous suspension of the catalyst in the solution. Prior illumination, catalyst–substrate equilibration was ensured by stirring the suspension 20 min in the dark. Phenol concentration was followed by HPLC technique (Agilent Technologies 1200) equipped with UV–vis detector using a Elipse XDB-C18 column (5 μ m, 4.6 mm \times 150 mm). Mobile phase was water/methanol (65:35) at a flow rate of 0.8 ml/min. Total mineralisation of phenol with the illumination time was followed by measuring the total organic content (TOC) in a Shimadzu 5000 TOC analyser.

Blank experiments were performed in the dark as well as with illumination and no catalyst, without observable change in the initial concentration of phenol in both cases.

3. Results

3.1. Characterisation of the Au–TiO₂ series

Fig. 1 depicts XRD patterns of the samples prepared with high light intensity (Fig. 1 right) and with low light intensity (Fig. 1 left) deposited for 120 min. As it can be observed, anatase is the only crystalline phase of TiO₂ present for all the samples. For samples with nominal gold content higher than 1% a peak ascribed to metallic gold can also be observed at a 2θ value of 44°. XRD patterns of samples prepared with the other different deposition times are not shown for the sake of brevity but they all present the same crystalline structure.

Anatase crystallite size was estimated by using the Scherrer equation. A value of around 20 ± 1 nm was found for all samples with no appreciable change with the introduction of gold or the deposition time.

Table 1
Summary of preparation conditions and some characterisation results for the different samples.

Sample	Nominal content of Au (wt %)	Deposition time (min)	wt % Au (XRF)	Anatase crystallite size (nm)	Eg (eV)
TiO ₂	0	–	0.00	21	3.20
Au/TiO ₂ (high intensity: 140 W/m ²)	0.5	15	0.36	21	3.20
		120	0.45	20	3.21
	1	15	1.03	19	3.29
		120	0.82	20	3.31
		15	1.55	20	3.31
		120	1.56	20	3.30
	0.5	15	0.29	20	3.19
		30	0.29	21	3.20
		60	0.27	21	3.26
		120	0.32	19	3.24
		240	0.33	21	3.20
		15	0.45	21	3.25
Au/TiO ₂ (low intensity: 0.15 W/m ²)	1	30	0.52	20	3.28
		60	0.54	21	3.28
		120	0.68	21	3.29
		240	0.69	20	3.28
		15	0.28	21	3.26
		30	0.32	21	3.25
	2	60	0.52	22	3.25
		120	0.77	20	3.23
		240	0.98	21	3.20

Specific surface area (S_{BET}) values measured for all samples were ranging between 58 and 60 m²/g. This indicates that no effect on the surface area was produced by the process of gold photodeposition.

Total amount of gold effectively deposited on the samples was calculated by XRF and the corresponding values are shown in Table 1 and depicted in Fig. 2. As it can be seen, amount of gold is closer to the nominal content in the samples prepared with the high light intensity (140 W/m²) and these values do not change substantially with the deposition time. On the contrary, for the samples prepared with low light intensity (0.15 W/m²), deposited gold is notably lower than the theoretical amount for all nominal contents. However, gold increases with the deposition time, especially for samples with 1 and 2% nominal gold contents.

From these values, the yields of the photodeposition reaction can be calculated and they are presented in Fig. 3. For the samples prepared with the high intensity of light, the yields are around 80–90% with no clear influence of the deposition time. By contrast, when the samples were prepared by illumination at low light intensity, yields for photodeposition are lower but increase with the illumination time. It can also be observed in Fig. 3 that the higher is the nominal content of gold the lower is the total yield for the photodeposition.

XRF analysis can also show whether impurities are present in the samples. Due to the gold precursor, a certain amount of chlorine could be expected. However, the amount of this element in the samples was low. For the samples prepared with high light intensity during the photodeposition this amount (in total weight) is comprised between 0.00 and 0.02%, being slightly higher in the samples prepared with low light intensity (0.04–0.05%). Remaining sulphur from the sulphate pre-treatment could also be detected in all the samples, ranging from 0.10 to 0.16%.

A study of the morphology and particle size of gold deposits on the different samples was attempted by SEM. Fig. 4A and B shows selected pictures for the sample with 2% nominal content of gold prepared with high light intensity and 15 min deposition time. It can be observed that gold particles are heterogeneously distributed over the TiO₂ surface with places with a high concentration of deposits (Fig. 4B) and others relatively empty (Fig. 4A). Gold particles present also a heterogeneous distribution of sizes with in average very large particles of around 100 nm.

SEM pictures of samples with other deposition times and metal loadings are not shown for the sake of brevity but they all present similar morphology and heterogeneous distribution than pictures shown in Fig. 4.

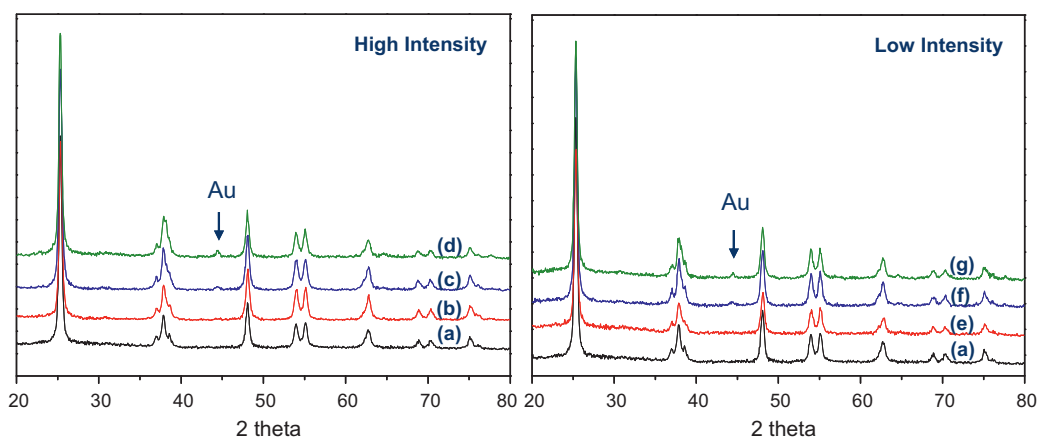


Fig. 1. XRD spectra for pristine TiO₂ (a), and Au/TiO₂ catalysts prepared with high light intensity (left) and low light intensity (right) with 120 min deposition time and Au nominal contents of 0.5% (b and e), 1% (c and f) and 2% (d and g).

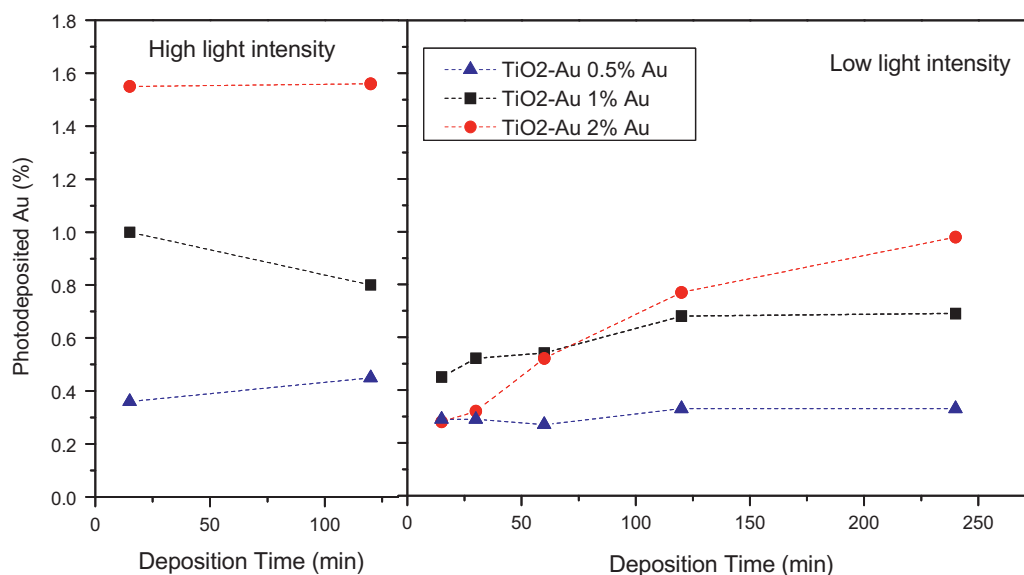


Fig. 2. Content of Au measured by XRF vs. deposition time for the indicated samples.

By contrast, samples prepared with the low illumination intensity during the photodeposition show gold of average particle size much smaller. Fig. 4C and D depicts selected pictures for the sample with 2% nominal content of gold prepared with low light intensity and 15 min deposition time. As we can see, even if size distribution is also no very homogeneous, the main particle size is smaller, and particles as small as 5–10 nm can be found (Fig. 4D). The presence of these smaller particles could also be confirmed by TEM, as it can be seen in Fig. 5, where gold particles of sizes around 5 nm are observed.

UV–vis light absorption properties of all metallised samples were studied by recording their absorbance spectra in the range from 200 to 800 nm. The UV part of the spectra was very similar for all the samples, presenting the characteristic sharp absorption threshold of TiO₂ around 350 nm. Band-gaps values were found to be between 3.2 and 3.3 eV without influence of the gold loading or experimental parameters during the photodeposition (see Table 1).

In the visible part of the spectra the surface plasmon band of metallic gold could be observed for all the samples around 540 nm. Fig. 6 shows the spectra for the samples of 1 and 2% gold after 120 min deposition time under high and low intensity irradiation conditions. As it is clearly observed, a difference in the intensity of this plasmon could be observed between samples prepared with high light intensity and samples prepared with low light intensity, although no evident tendency was observed with the deposition time within these series. For gold nanoparticles a strong dependence between particle size and plasmon bandwidth and position has been reported [16,17]. The bandwidth of the surface plasmon absorption (SPA) grows upon increasing the mean particle size for gold deposits larger than 25 nm [17]. Thus, the difference of bandwidths between the samples prepared with high and low light intensity would confirm the larger size of the gold deposits obtained by high illumination intensity during the photodeposition. The position of the absorption maximum of the SPA also

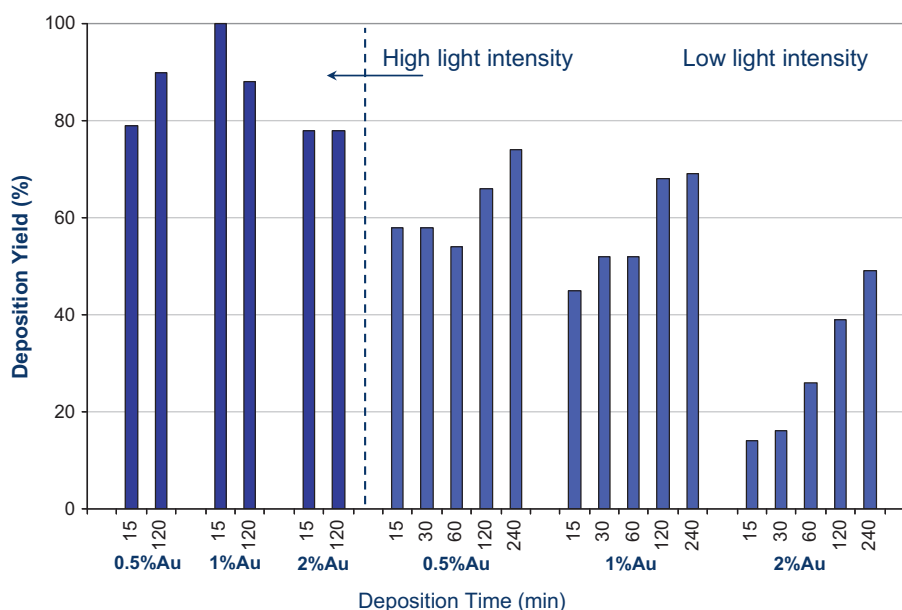


Fig. 3. Yields for the photodeposition reaction for the indicated samples.

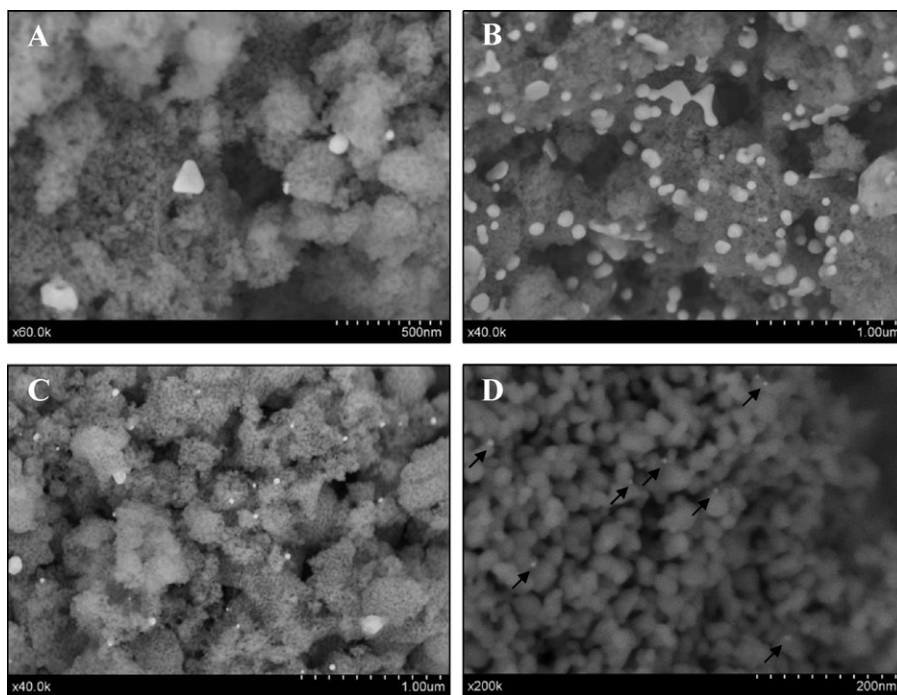


Fig. 4. Scanning electron micrographs of 2% Au/TiO₂ sample prepared at high light intensity and 15 min deposition time (A and B) and 2% Au/TiO₂ sample prepared at low light intensity and 15 min deposition time (C and D).

depends on the particle size, with red-shifts when increasing the particle diameters for gold particles larger than 25 nm and both red- and blue-shifts for smaller metal particles [17]. For this reason, considering that in our case the difference in the position of the SPA between the different samples is just about 10 nm, the position of the SPA does not ensure any valid indication about the size of the deposits.

The analysis of the surface of the materials was performed by XPS (spectra not shown). All samples presented binding energies for Ti 2p_{3/2} peaks at 458.7 ± 0.2 eV which can be assigned to Ti⁴⁺ in the TiO₂ lattice. In all of the samples, the O (1s) peak was observed at binding energies of 530.0 ± 0.2 eV assigned to lattice oxygen. A small shoulder on the main peak at approximately 532 eV was also observed associated to oxygen as surface hydroxyl groups as well as carbonate species.

XPS results also showed that O/Ti atomic ratio in the starting TiO₂ (non metallised) was 1.70 implying that within the ca. 4 nm

thickness analysed by the XPS technique the ratio of these species is below the stoichiometric value and therefore a certain number of oxygen vacancies in the surface of the material should be expected. After the photodeposition, both with high light intensity and low light intensity, O/Ti ratio increased to values around 1.85–1.95, suggesting that oxygen vacancies were partially annihilated during the process.

The determination of the nature and oxidation state of the Au species (Au⁰, Au^{δ+}) can be accomplished by the XPS Au 4f peak study. Au 4f region is characterised by a doublet of two spin orbit components corresponding to Au 4f_{7/2} and Au 4f_{5/2} with a separation of about 3.7 eV. The doublet corresponding to metallic gold (Au⁰) is located at 84.0 eV (Au 4f_{7/2}) and 87.5 eV (Au 4f_{5/2}), while oxidised gold doublets appears at higher binding energies (Au^I 4f_{7/2} at 84.7 eV and Au^{III} 4f_{7/2} at 85.2 eV). By means of the deconvolution of the peaks corresponding to the region of Au 4f, using

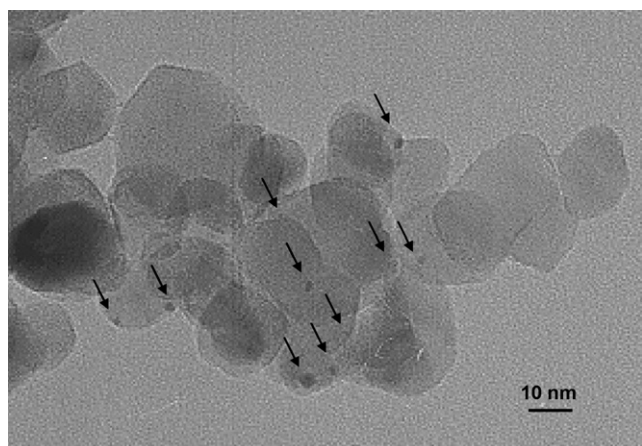


Fig. 5. Transmission electron microscopy (TEM) image of the 2% Au/TiO₂ sample prepared at low light intensity and 15 min deposition time.

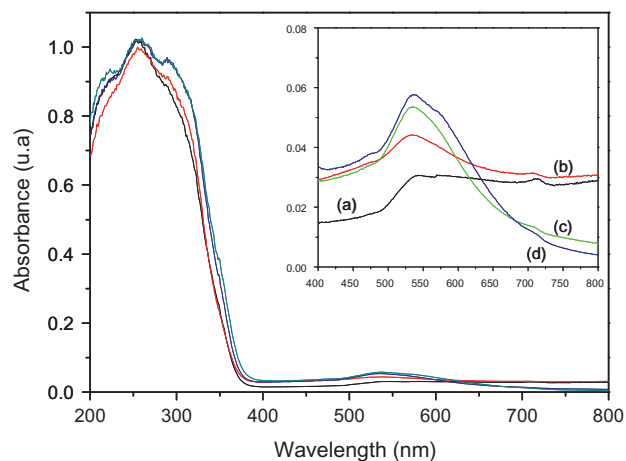


Fig. 6. UV-vis absorbance spectra for 1% Au/TiO₂ (a), 2% Au/TiO₂ (b) prepared with high light intensity, and 1% Au/TiO₂ (c), 2% Au/TiO₂ (d) prepared with low light intensity. Deposition time: 120 min.

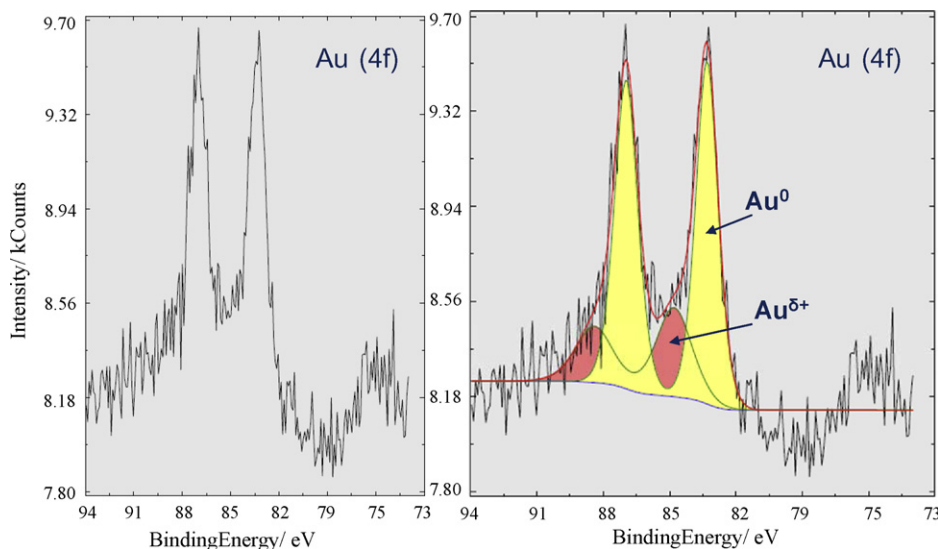


Fig. 7. XPS Au (4f) region for 2%Au/TiO₂ prepared with high light intensity and 15 min deposition time.

the program UNIFIT 2009 [18], it was possible to make an estimation of the fraction of Au in the metallic state and in the oxidised state as ($\text{Au}^0/\text{Au}^{3+}$). Fig. 7 shows an example of the deconvolution performed for the 2% Au/TiO₂ sample prepared with high light intensity and 15 min deposition time. The estimated fraction of metallic gold for all the samples is depicted in Fig. 8. Due to the low content of gold, samples with 0.5% nominal gold content are not included as the ratio signal to noise was too low to allow an accurate enough estimation.

First thing observed is that for none of the series the reduction of gold was completed, appearing always a certain fraction of oxidised gold. For the samples prepared with high light intensity, the percentage of gold in the metallic state is around 75% for the sample with 1% nominal content and around 80% for the sample with 2% nominal content and these percentages do not change much with the deposition time. On the contrary, for the samples prepared with low light intensity, the initial fraction of metallic gold is lower than for the formal series but this fraction increases with the deposition time, reaching values of around 70 and 80% after 2 h of illumination.

3.2. Photocatalytic activity for phenol oxidation

The evaluation of the photocatalytic activity was carried out by following the reaction of oxidation of phenol. Initial reaction rates of the degradation profiles (zero order kinetics for this stage) were used for comparing the different activities and these values are shown in Figs. 9 and 10 for the samples prepared with high and low light intensity respectively.

As it can be seen in Fig. 9, when photodeposition was performed with high light intensity, the addition of gold did not improve appreciably the photocatalytic activity compared to pristine TiO₂. Only samples with 0.5% nominal content of gold increased moderately the activity, however not clear influence of the deposition time could be observed. For samples with 1 and 2% nominal gold contents, the increase of activity was not significant or even decreased without any marked tendency with the deposition time. From these results it can be concluded that under these experimental conditions the photodeposition of Au do not suppose an improvement in the photocatalytic activity for phenol degradation and even in some cases is detrimental for the activity.

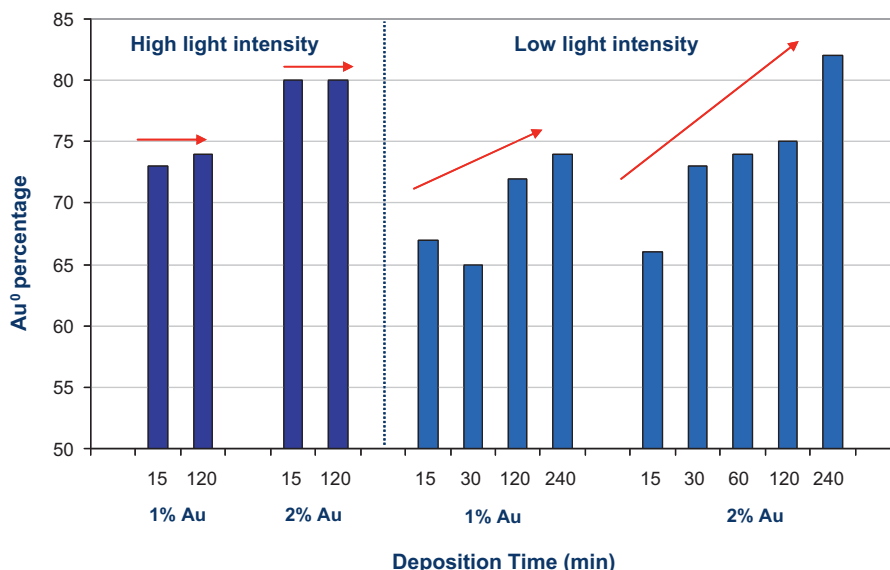


Fig. 8. Fraction of metallic gold (Au^0) for the indicated samples.

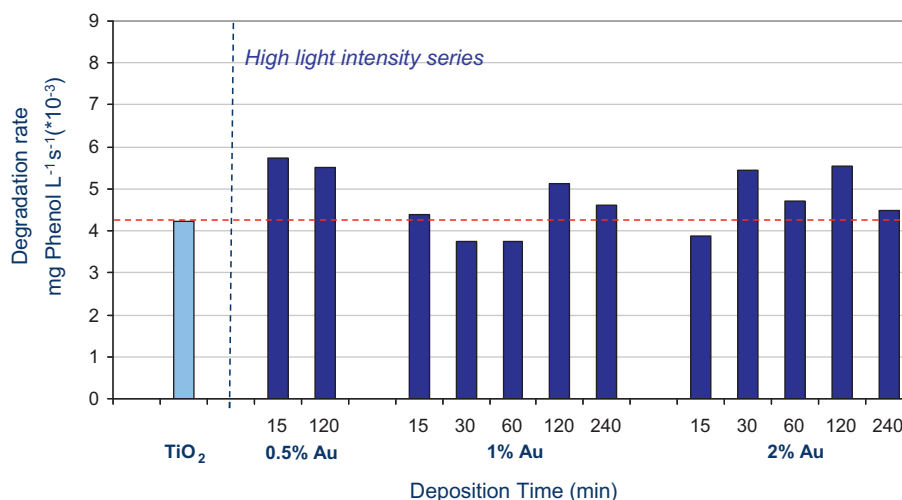


Fig. 9. Initial reaction rates for phenol degradation (mg of phenol per liter and second) over the indicated catalysts prepared by photodeposition with high light intensity. Reaction conditions: [phenol]₀ = 50 mg/L, V = 0.2 L, [catalyst] = 1 g/L and I = 140 W/m².

On the contrary, for the samples prepared with low light intensity during the photodeposition there is an increase of the activity with the addition of Au for all the nominal percentages, as Fig. 10 shows. This improvement increases with the deposition time up to 120 min for 0.5 and 1% nominal gold content and up to 60 min for 2% nominal gold content, then decreasing for more prolonged deposition times.

TOC measurements showed that practically total mineralisation of phenol (0.02–0.04 mg/L TOC) was reached after 2 h of reaction for the samples prepared with low light intensity and deposition times longer than 30 min while organic carbon remained in a certain amount (5–25 ppm) for the samples prepared with high light intensity and for pristine TiO₂. According to HPLC analysis this remaining TOC was due to phenol and the intermediates catechol and hydroquinone.

4. Discussion

As starting material for the metallisation, TiO₂ prepared by sol–gel and pre-treated with sulphuric acid was used. Before calcination at 650 °C, the fresh TiO₂ powder was submitted to a sulphate treatment for two reasons. On one hand, previous results have

shown that sulphate pre-treatment stabilises anatase phase up to high temperatures and protect surface area against sintering [19]. On the other hand, at the calcination temperature of 650 °C, the elimination of sulphate groups promotes the creation of high number of oxygen vacancies (ascertained by the O/Ti ratio obtained by XPS), which have been reported as preferential sites for Au adsorption [20,21]. The stabilisation of the anatase phase due to the sulphate pre-treatment can be noticed by observing the XRD spectra (Fig. 1), where no peaks ascribable to rutile phase can be observed for any of the samples after calcination at 650 °C.

From the characterisation results, it can be observed that photodeposition parameters such as deposition time and especially illumination light intensity have a high influence on the features of deposited gold and hence on the final photocatalytic properties of the materials.

For Au–TiO₂ samples prepared by illumination with high light intensity (140 W/m²), a fast reduction of a high amount of the gold precursor on the TiO₂ surface takes place, as it can be ascertained by the high yield of the photoreduction reaction (80–100%) obtained for these samples in the first 15 min of illumination; i.e. most of the gold is photodeposited during these 15 min under these experimental conditions. Gold resulted to be heterogeneously dis-

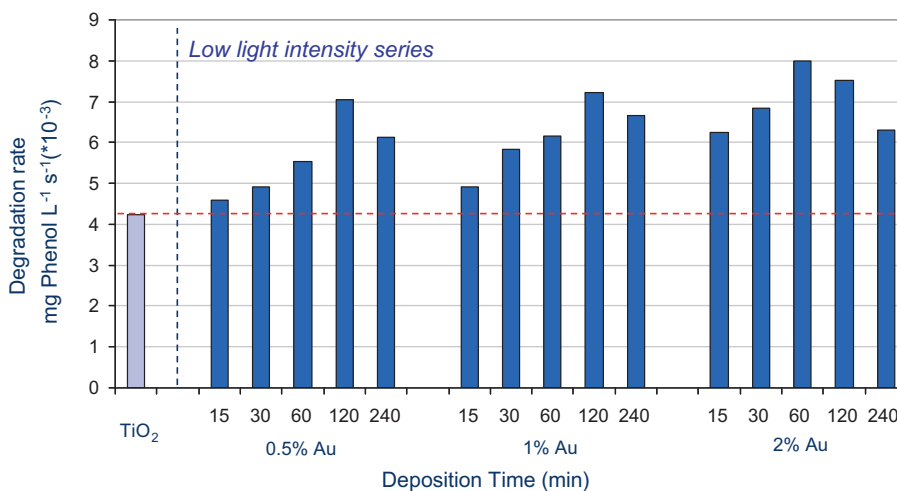


Fig. 10. Initial reaction rates for phenol degradation (mg of phenol per liter and second) over the indicated catalysts prepared by photodeposition with low light intensity. Reaction conditions: [phenol]₀ = 50 mg/L, V = 0.2 L, [catalyst] = 1 g/L and I = 140 W/m².

tributed and presented large aggregation sizes, with gold deposits even larger than 100 nm.

The generation of these large deposits can be explained taken into account the electron-partitioning mechanism proposed for the growth of gold deposits by photodeposition [22]. This mechanism considers that gold particles are nucleated at the surface of TiO₂ preferably on oxygen vacancies where a high-electron density can be found. With illumination, photogenerated electrons migrate from the TiO₂ to the gold particle to equilibrate the corresponding Fermi levels. This flow of electrons to the gold particles creates an electric field around the particles where aqueous gold species from the precursor in this acidic media will preferably adsorb instead of creating new nucleation sites. Therefore, deposition of gold will take place more easily over gold particles sites with the corresponding growth of the deposits. Besides, with the illumination and the corresponding •OH radical formation, partial oxidation and dissolution of small gold deposits may also take place with a further re-deposition onto other gold deposits, make them grow larger [23]. In these samples, being performed the photodeposition with a high light intensity (high number of photons), these processes will occur rapidly and very large gold deposits can be found already in the first minute of deposition. In the same manner, higher initial concentration of gold precursor will also intensify these effects.

Size and shape of gold deposits have a strong influence on the improvement of the photocatalytic activity of TiO₂. This enhancement can be ascribed to the improvement of charge separation when the metal particles act as sinks for the photogenerated electrons reducing their recombination rate. Large metal particles heterogeneously distributed, as they are found in these samples, would no be effective and could even have a detrimental effect on the photoactivity by shadowing TiO₂ active sites, explaining the photocatalytic behaviour observed for these samples in Fig. 9. Large gold deposits are more likely to serve as recombination centres than as trap sites for photogenerated electrons.

Hence, it can be concluded that photodeposition under these experimental conditions of high light intensity of illumination is not a good method for the preparation of Au–TiO₂ catalysts.

The substantial reduction of the number of photons in the illumination of the samples prepared with low light intensity (0.15 W/m²) makes the reduction process slower, obtaining better dispersed gold and smaller deposit sizes as it could be observed in the SEM and UV–vis study of these samples. As a result, for these samples, activity is improved for all nominal gold contents and all deposition times. In this series, the deposition rate increases with the irradiation time, increasing the yield of the photodeposition reaction as it can be seen in Fig. 3. Amount of effectively deposited gold also increases with the time of illumination.

The oxidation state of gold on the TiO₂ surface is also an important parameter to take into account for photocatalytic applications as the enhancement of the activity is due to the capacity of metallic gold to form a Schottky junction with the TiO₂ [5]. Thus, gold should be in its metallic form in order to allow this mechanism of enhancement. As it can be seen in Fig. 8 the fraction of metallic gold also increases with the deposition time.

The increasing amount of deposited gold and fraction of metallic gold with the deposition time are probably responsible for the increase of activity with the deposition time up to a maximum in 120 min for the samples with 0.5 and 1% nominal gold content and 60 min for the samples with 2% nominal gold content. For longer deposition times, aggregation and growth of gold deposits, through the mechanisms explained before, likely makes the activity to decay again. The deposition time which gives the maximum of activity is shorter for the samples with a higher nominal gold content (60 min for 2% Au) what can be ascribed to the easier aggregation of particles in concentrated media.

The amount of metal itself has been reported as one of the most influential parameters for metallised TiO₂ systems, with a maximum in the content of metal after which metal particles act as recombination centres due to high metal density leading to a decrease in the activity [24]. This maximum amount of metal varies depending on the specific system. However, for the samples presented in this work this maximum does not seem to appear clearly, as the best activities within the series with the different deposition times were reached with different amounts of effectively deposited gold; being other parameters, such as deposit size or oxidation state, probably more strongly affecting the improvement of the activity. In the same way, samples of different series with the same or very similar content of gold (see Fig. 2) also have very different activities (Figs. 9 and 10).

As it has been observed, experimental conditions during the photodeposition highly affect the final properties of the metallised materials. By illumination with low light intensity, the amount and properties of gold photodeposited on TiO₂ can be controlled to obtain improved photocatalytic materials.

5. Conclusions

The preparation of supported Au on TiO₂ by photodeposition has been studied. Experimental conditions during the photodeposition process, especially light intensity and deposition time, were proven to have a high influence on the final properties of gold deposits and this has to be taken into account when comparing samples prepared in different laboratories.

Photodeposition using illumination at high light intensity appeared as an ineffective method for obtaining Au–TiO₂ catalysts for photocatalytic applications as this condition lead to very large and heterogeneously distributed gold deposits. On the contrary, when the photodeposition was performed with low light intensity the resulted gold deposits were much smaller obtaining materials with improved photocatalytic activity for phenol degradation. By illumination at low light intensity, amount of gold effectively deposited, aggregation and oxidation state can be controlled by changing the deposition time, enabling a feasible method of tailoring Au–TiO₂ with the appropriate properties for a high photocatalytic activity.

Acknowledgements

This research was financed by the Spanish Ministerio Ciencia e Innovación (Project Ref. CTQ2008-05961-CO2-01) and Junta de Andalucía (Excellence Project P06-FQM-1406). J.J. Murcia thanks CSIC for the concession of a JAE grant.

References

- [1] R. Sardar, A.M. Funston, P. Mulvaney, R.W. Murray, *Langmuir* 25 (2009) 13840–13851.
- [2] B.K. Min, C.M. Friend, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2709–2724.
- [3] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, *Water Res.* 44 (2010) 2997–3027.
- [4] A. Orlov, D.A. Jefferson, N. Macleod, R.M. Lambert, *Catal. Lett.* 92 (2004) 41–47.
- [5] M. Jakob, H. Levanon, P.V. Kamat, *Nano Lett.* 3 (2003) 353–358.
- [6] M. Mrowetz, A. Villa, L. Prati, E. Selli, *Gold Bull.* 40 (2007) 154–160.
- [7] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, *Catal. Today* 129 (2007) 43–49.
- [8] A. Wolf, F. Schüth, *Appl. Catal. A* 226 (2001) 1–13.
- [9] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *Catal. Lett.* 44 (1997) 83–87.
- [10] R. Kydd, J. Scott, W.Y. Teoh, K. Chiang, R. Amal, *Langmuir* 26 (2009) 2099–2106.
- [11] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, *J. Phys. Chem. C* 13 (2009) 12840–12847.
- [12] F.B. Li, X.Z. Li, *Appl. Catal. A* 228 (2002) 15–27.
- [13] H. Yanagi, S. Mashiko, L.A. Nagahara, H. Tokumoto, *Chem. Mater.* 10 (1998) 1258–1264.
- [14] S.C. Chan, M.A. Barteau, *Langmuir* 21 (2005) 5588–5595.
- [15] P. Sangeetha, L.-H. Chang, Y.-W. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 5666–5670.

- [16] B.K. Min, J.E. Heo, N.K. Youn, O.S. Joo, H. Lee, J.H. Kim, H.S. Kim, *Catal. Commun.* 10 (2009) 712–715.
- [17] S. Link, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4212–4217.
- [18] University of Leipzig (Germany). www.uni-leipzig.de/~unifit.
- [19] G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, *Appl. Catal. B* 45 (2003) 39–50.
- [20] K. Okazaki, Y. Morikawa, S. Tanaka, M. Kohyama, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 235404–1235404.
- [21] A. Vittadini, A.J. Selloni, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 353–361.
- [22] R. Kydd, K. Chiang, J. Scott, R. Amal, *Photochem. Photobiol. Sci.* 6 (2007) 829–832.
- [23] T. Kawahara, T. Soejima, T. Mitsui, T. Kiyonaga, H. Tada, S. Ito, *J. Colloid Interface Sci.* 286 (2005) 816–819.
- [24] A. Mills, S.-K. Lee, *Platinum Met. Rev.* 47 (2003) 61–72.

**BLOQUE III. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE
SISTEMAS M-TiO₂ (M=Pt-Au).**

Reacciones en Fase Gas.

CAPÍTULO 6

FOTO-OXIDACIÓN PARCIAL DE ETANOL SOBRE SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS Pt-TiO₂.

Una ruta verde para la obtención de acetaldehído en fase gas.

6.1 RESUMEN GENERAL DE RESULTADOS

En este capítulo se estudia la oxidación parcial de etanol a acetaldehído sobre TiO₂ y sobre sistemas Pt-TiO₂ preparados por fotodeposición con un contenido nominal de platino de 0.5 y 1 wt.%, bajo una intensidad de luz de 140 W/m² y tiempos de irradiación de 15 y 120 min. Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo en fase gas y bajo diferentes temperaturas de reacción (60, 80 y 100 °C).

Como se puede observar en la Figura 6.1, los catalizadores Pt-TiO₂ preparados con 120 min de tiempo de irradiación mostraron una conversión de etanol (X_{ET}) menor que los obtenidos con 15 min. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que las muestras obtenidas con un tiempo de irradiación prolongado presentan un mayor tamaño de partícula, menor dispersión y menor fracción de Pt⁰.

Además se observó que la conversión de etanol (X_{ET}) aumenta con la temperatura de reacción hasta 80 °C y disminuye a 100 °C. Lo anterior puede ser debido a una mayor desorción de los productos de reacción al pasar de 60 a 80 °C, lo que libera los sitios de reacción del fotocatalizador permitiendo una mayor adsorción del etanol. La disminución de la X_{ET} al aumentar la temperatura hasta 100 °C se debe posiblemente a una menor capacidad de adsorción del etanol sobre la superficie del catalizador.

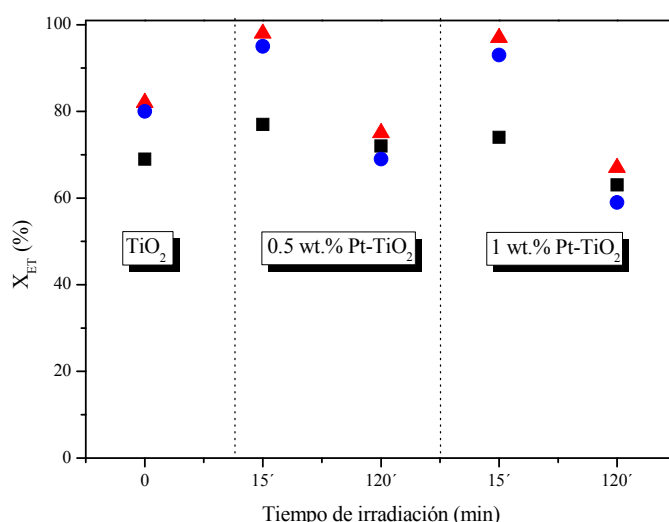


Figura 6.1 Evolución de la conversión durante la foto-oxidación de etanol sobre catalizadores TiO_2 y Pt- TiO_2 en función de la temperatura de reacción. (■) 60 °C; (▲) 80 °C y (●) 100 °C.

En todos los ensayos fotocatalíticos realizados se observó que el acetaldehído es el principal producto de reacción; como productos de reacción secundarios se detectaron CO_2 , etileno y crotonaldehído. La selectividad a acetaldehído (S_{Ac}) sobre el TiO_2 aumenta considerablemente con la platinización (Figura 6.2). A 80 °C se alcanzó el valor máximo de conversión y selectividad a acetaldehído.

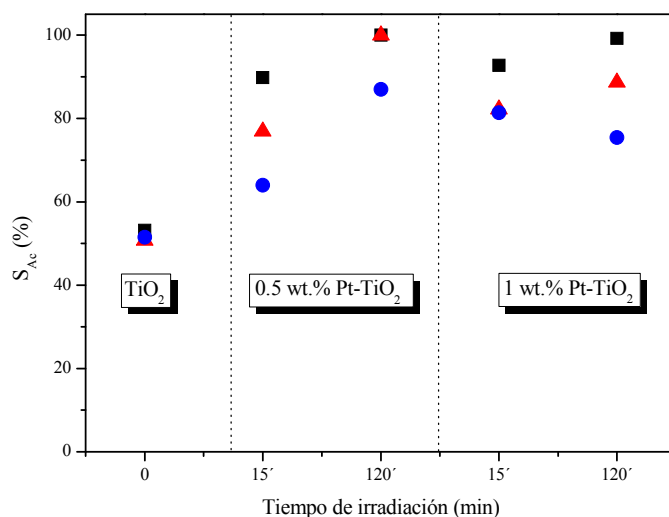


Figura 6.2. Selectividad a acetaldehído durante la foto-oxidación de etanol sobre catalizadores TiO_2 y Pt- TiO_2 en función de la temperatura de reacción. (■) 60 °C; (▲) 80 °C y (●) 100 °C.

La estimación del rendimiento para el acetaldehído (Y_{AC}), permitió establecer que el catalizador 1 wt.% Pt-TiO₂ preparado con un tiempo de irradiación de 15 min es el material más efectivo en la foto-oxidación de etanol (Figura 6.3).

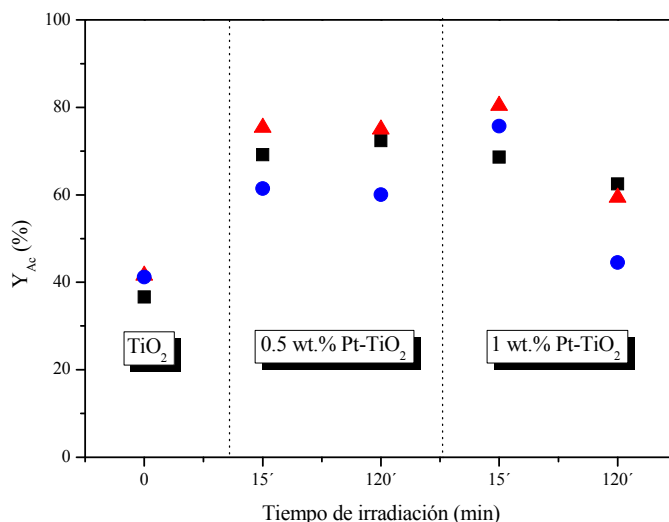


Figura 6.3. Rendimiento en la producción de acetaldehído durante la foto-oxidación de etanol sobre TiO₂ y Pt-TiO₂ en función de la temperatura de reacción. (■) 60 °C; (▲) 80 °C y (●) 100 °C.

La foto-oxidación de etanol sobre TiO₂ se lleva a cabo por descomposición de especies etoxi adsorbidas en la superficie del TiO₂ por acción de los radicales fotogenerados. Los radicales OH• reaccionan con las especies etoxi adsorbidas para producir radicales acetaldehído adsorbidos, las nanopartículas de Pt pueden extraer electrones de estos últimos, transformándolos en acetaldehído adsorbido; favoreciendo así su desorción y promoviendo la selectividad hacia este producto. Sobre la superficie del TiO₂ que no se encuentra cubierta por Pt, las especies etoxi adsorbidas pueden generar grupos OH y etileno, el cual es desorbido. Los radicales acetaldehído pueden perder un electrón y desorberse como acetaldehído. En una ruta de reacción alternativa, el acetaldehído adsorbido formaría crotonaldehído a través de una aldolización y deshidratación. Esta ruta se ve obstaculizada por la adición de nanopartículas de Pt en la superficie del TiO₂.

6.2 CONCLUSIONES

En general se observó que la fotodeposición de platino sobre el TiO₂ permite aumentar la conversión de etanol y la selectividad hacia acetaldehído; sin embargo el

mejoramiento de la eficiencia fotocatalítica del TiO₂ depende del contenido de Pt y de las características de los depósitos de metal.

El catalizador 1 wt.% Pt-TiO₂ preparado con 15 min de tiempo de irradiación permite obtener el mayor rendimiento en la producción de acetaldehído. Este catalizador presenta un buen compromiso entre alta conversión de etanol y alta selectividad a acetaldehído, lo que lo convierte en un buen candidato para la producción de acetaldehído por fotocatálisis.

Teniendo en cuenta los buenos resultados observados en la conversión de etanol con una alta selectividad, es posible concluir que las condiciones experimentales usadas en el presente trabajo representan una ruta alternativa muy promisorio para la producción de acetaldehído.

El análisis detallado de los resultados del presente estudio se incluye la publicación que se adjunta a continuación:

J.J. Murcia, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, V. Vaiano, P. Ciambelli, D. Sannino. “Ethanol partial photooxidation on Pt/TiO₂ catalysts as green route for acetaldehyde synthesis”. *Catalysis Today*. **196 (1) (2012)101–109**.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>

Contents lists available at [SciVerse ScienceDirect](#)**Catalysis Today**journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod

Ethanol partial photooxidation on Pt/TiO₂ catalysts as green route for acetaldehyde synthesis

J.J. Murcia^{a,*}, M.C. Hidalgo^a, J.A. Navío^a, V. Vaiano^b, P. Ciambelli^{b,c}, D. Sannino^{b,c}^a Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Universidad de Sevilla, Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, Spain^b Department of Industrial Engineering, University of Salerno, Via Ponte Don Melillo, 84084 Fisciano (Salerno), Italy^c NANO MATES, Research Centre for Nanomaterials and Nanotechnology at Salerno University, Via Ponte Don Melillo, 84084 Fisciano (Salerno), Italy

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 October 2011

Received in revised form 14 February 2012

Accepted 17 February 2012

Available online 17 March 2012

Keywords:

Pt/TiO₂

Photocatalysis

Partial photooxidation

Ethanol

Photodeposition

ABSTRACT

Heterogeneous photocatalytic partial oxidation of ethanol was studied over different Pt/TiO₂ as an alternative green process for acetaldehyde production.

The catalysts were synthesized through the photodeposition of Pt over sol–gel TiO₂ with platinum loads of 0.5 and 1 wt.%. The effect of some experimental conditions during photodeposition, such as deposition time and Pt loading, was investigated. A short deposition time at 0.5 wt.% Pt nominal loading led to small average particle size of platinum (2–3 nm) homogeneously distributed all over the TiO₂ surface.

Ethanol partial oxidation was tested in a gas–solid photocatalytic fluidized bed reactor at high illumination efficiency, using different reaction temperatures. Activity results have been correlated with characterization results of the different samples. Platinized samples prepared with short deposition times showed high conversion levels and high selectivity to acetaldehyde. Materials prepared at longer times, 120 min, showed selectivities >98%, although with lower ethanol conversion.

Sample with 1 wt.% Pt loading prepared with 15 min deposition time combined a good compromise between a relevant ethanol conversion and a very high selectivity to acetaldehyde at a selected reaction temperature of 80 °C, with an acetaldehyde yield higher than 80%, which make of this catalyst a good candidate for acetaldehyde production by photocatalysis.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Acetaldehyde is an important intermediate in organic syntheses, which is used as raw material for the production of acetic acid, acetic anhydride, ethyl acetate, butyl aldehyde, crotonaldehyde, pyridine, peracetic acid, vinylacetate and many other products [1]. On an industrial scale, acetaldehyde is mainly obtained by direct catalytic oxidation of ethylene via the Wacker process, which produces chlorinated wastes and is energetically costly [2].

Nowadays, there is a growing interest in the development of processes with reduced environmental impact in the production of chemicals. Thus, the design of synthetic routes for the conversion of primary alcohols to aldehydes which could minimize energy consumption and reduce the amount and toxicity of by-products is highly desirable.

In this direction, heterogeneous photocatalytic oxidation is being recently investigated as an attractive alternative and environmentally friendly process for the synthesis of some partial oxidation products, such as aldehydes and ketones by selective oxidation of the corresponding hydrocarbons or alcohols [3]. Photocatalytic reactions are carried out at ambient temperature, obtaining often high initial selectivities and essentially using non-toxic and inexpensive catalysts such as TiO₂ which enable the process to fulfill most of the principles of “green chemistry” [4].

The photocatalytic oxidation of ethanol in mild conditions using TiO₂ catalysts has been studied at the gas–solid interface using different TiO₂ sources and operating conditions [5–8]. However, the effective use of this technology for acetaldehyde production requires further fundamental studies in order to improve and optimize the obtained results.

As it has been mentioned, TiO₂ is the most widely studied photocatalyst due to its characteristic properties, i.e. it is inexpensive, photostable, reusable, non-toxic and easily available. However, the main disadvantage of this oxide is its high rate of electron/hole couple recombination which significantly reduces its efficiency. One strategy that has been studied to increase the photogenerated charges separation is the deposition of noble metals on the TiO₂ surface. Metal particles can act as sinks for the generated electrons,

* Corresponding author. Tel.: +34 954489550; fax: +34 954460665.

E-mail addresses: jjuliejo@seamail.com, juliejmm@cartuja.csic.es (J.J. Murcia), mchidalgo@cartuja.csic.es (M.C. Hidalgo), navio@us.es (J.A. Navío), vvaiano@unisa.it (V. Vaiano), pciambelli@unisa.it (P. Ciambelli), dsannino@unisa.it (D. Sannino).

Table 1
Characterization results for TiO₂ and Pt/TiO₂ photocatalysts.

Catalyst	Nominal content Pt (%)	Deposition time (min)	S _{BET} (m ² /g)	Anatase crystallite size (nm)	E _g (eV)	wt.% Pt (XRF)	\bar{d} (nm)	D (%)
TiO ₂	–	–	58	20	3.2	–	–	–
Pt/TiO ₂	0.5	15	56	23	2.8	0.26	3.0	33.3
		120	59	21	2.8	0.41	5.5	21.5
	1	15	64	22	3.0	0.50	4.0	24.5
		120	56	21	3.0	0.83	4.7	20.9

increasing the lifetime of the electron/hole pairs [9]. Among the noble metals, mainly Pd, Pt and Au have shown promising results, even though the enhancement of the activity depends strongly on parameters such as amount of metal, metal size and dispersion and substrate studied [10–13].

Additionally, several studies on the photocatalytic partial oxidation of hydrocarbons and ethanol over TiO₂ or modified-TiO₂ have been performed [5,6,14–19]; however, the effect of noble metal addition onto TiO₂ and of the synthesis parameters of these catalysts on photoactivity and selectivity in ethanol photooxidation has received little attention.

In the present paper, the photocatalytic performance of Pt/TiO₂ catalysts in the reaction of partial oxidation of ethanol to acetaldehyde in gas phase has been studied. TiO₂ was prepared via a sol–gel technique and platinization was carried out by photodeposition. In a previous work, some of us reported a high influence of the deposition time and illumination intensity on the final properties of Au/TiO₂ systems prepared by photodeposition for phenol oxidation [20]. In this work, the influence of some parameters, such as deposition time or platinum loading on the final properties of the materials and their photocatalytic efficiency for mild ethanol conversion and selectivity to acetaldehyde was examined. The catalytic performance of the systems as a function of reaction temperature was also investigated.

2. Experimental

2.1. Synthesis procedure

TiO₂ used as starting material was prepared by the hydrolysis of titanium tetraisopropoxide (Aldrich, 97%) in isopropanol solution (1.6 M) by the slow addition of distilled water (volume ratio isopropanol/water 1:1). Afterward, the generated precipitate was filtered and dried at 110 °C overnight. The powders thus obtained were then sulphated by immersion in 1 M sulphuric acid solution for 1 h and calcinated at 650 °C for 2 h. Sulphate treatment was carried out for two reasons. On one hand, previous results have shown that sulphate pre-treatment stabilizes anatase phase up to high temperatures and protect the catalyst from the loss of surface area by sintering [21]. On the other hand, at the calcination temperature of 650 °C, the elimination of sulphate groups promotes the creation of high number of oxygen vacancies, which have been reported as preferential sites for Pt adsorption [22].

Photodeposition of platinum was performed over the calcined TiO₂ powder using hexachloroplatinic acid (H₂PtCl₆, Aldrich 99.9%) as metal precursor. Under an inert atmosphere (N₂), a suspension of TiO₂ in distilled water containing isopropanol (Merck 99.8%) which acts as sacrificial donor was prepared. Then, the appropriate amount of H₂PtCl₆ to obtain a nominal platinum loading of 0.5 or 1% weight total to TiO₂ was added. Final pH of the suspensions was 3. Photodeposition of platinum was then performed by illuminating the suspension for different times (15 and 120 min) with an Osram Ultra-Vitalux lamp (300 W) which possesses a sun-like radiation spectrum with a main emission line in the UVA range at 365 nm. Light intensity on the suspensions was 14 mW/cm² determined by a PMA 2200 UVA photometer (Solar Light Co.).

After photodeposition, the powders were recovered by filtration and dried at 110 °C overnight.

Table 1 shows a list of the different samples prepared, indicating the parameters which have been modified during the photodeposition.

2.2. Characterization techniques

BET surface areas (S_{BET}) of all samples were obtained by N₂ adsorption measurement with a Costech Sorptometer 1040 after pre-treatment at 150 °C for 30 min in He flow.

Crystalline phase composition and degree of crystallinity of the samples were estimated by X-ray diffraction (XRD). XRD patterns were obtained on a Siemens D-501 diffractometer with Ni filter and graphite monochromator using Cu K α radiation. Crystallite sizes were calculated from the line broadening of the main anatase X-ray diffraction peak (1 0 1) by using the Scherrer equation. Peaks were fitted by using a Voigt function.

Light absorption properties of the samples were studied by UV–vis spectroscopy. The Diffuse Reflectance UV–vis Spectra (UV–vis DRS) were recorded by a Perkin Elmer spectrometer Lambda 35. Band-gaps values were calculated from the corresponding Kubelka–Munk functions, $F(R_{\infty})$, which are proportional to the absorption of radiation, by plotting $(F(R_{\infty}) \times h\nu)^2$ against $h\nu$.

Chemical composition and total platinum content of the samples were determined by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) in a Panalytical Axios sequential spectrophotometer equipped with a rhodium tube as the source of radiation. XRF measurements were performed onto pressed pellets (sample included in 10 wt.% of wax).

Transmission electron microscopy (TEM) was performed in a Philips CM 200 microscope. The samples were dispersed in ethanol using an ultrasonicator and dropped on a carbon grid. The determination of the metal particle average diameter (\bar{d}) of the different samples was accomplished by counting particles on a large number of TEM images and using the following equation:

$$\bar{d} \text{ (nm)} = \sum d_i \times f_i$$

where d_i is the diameter of the counted particles and f_i is the particle size distribution estimated by:

$$f_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

where n_i is the number of particles of diameter d_i .

Dispersion, D (%), can thus be related to the mean particle size by $D = 1/d$ (%), assuming a homogeneous size and distribution of the metal particles [23].

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies were carried out on a Leybold-Heraeus LHS-10 spectrometer, working with constant pass energy of 50 eV. The spectrometer main chamber, working at a pressure $< 2 \times 10^{-9}$ Torr, is equipped with an EA-200 MCD hemispherical electron analyzer with a dual X-ray source working with Al K α ($h\nu = 1486.6$ eV) at 120 W and 30 mA. C 1s signal (284.6 eV) was used as internal energy reference in all the experiments. Samples were outgassed in the pre-chamber of the

instrument at 150 °C up to a pressure $<2 \times 10^{-8}$ Torr to remove chemisorbed water.

2.3. Photocatalytic tests

Photocatalytic tests were carried out feeding 30 L/h (STP) at ethanol concentration of 0.2 vol.%, in helium flow with an oxygen/ethanol ratio of 2. All reactions were performed at 1 atm and three different reaction temperatures (60, 80 and 100 °C). Oxygen and helium were fed from cylinders, helium also being the carrier gas for ethanol vaporized from a temperature controlled saturator. The gas flow rates were measured and regulated by mass flow controllers (Brooks Instrument).

The fluidized bed reactor used in this work was designed for working with a gas flow rate in the range 20–70 L/h (STP) with a Sauter average diameter in the particles size range 50–100 μm to assure optimal fluidization [6,24]. The reactor was two dimensional with 40 mm \times 6 mm cross-section, 230 mm height pyrex-glass walls, and a bronze filter (mean pores size 5 μm) to provide a uniform distribution of fed gas. In order to decrease the amount of transported particles, an expanding section (50 mm \times 50 mm cross-section at the top) and a cyclone specifically designed [24] are located on the top and at the outlet of the reactor, respectively. The reactor was illuminated by two UVA-LEDs modules (80 \times 50 mm) positioned in front of the reactor pyrex windows (light intensity: 90 mW/cm²). Each module consisted of 40 UV-LEDs emitting at 365 nm (provided by Nichia Corporation). With these illumination conditions, the light maximum path length encoming into the photocatalyst bed from each transparent wall was about 2 mm before its total extinction by the recirculating photocatalyst. The catalytic bed was composed by 1.2 g of catalyst diluted with 20 g of glass spheres (grain size: 70–110 μm) (Lampugnani Sandblasting HI-TECH).

Concentrations of inlet reactants and outlet products were measured by an on-line mass detector (MS) (Quantra Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer, Siemens) and a continuous CO-CO₂ NDIR analyzer (Uras 10, Hartmann & Braun).

Preliminary tests were carried out to check the amount of solid particles elutriated from the reactor by fluidizing the powders for several hours. Elutriation was negligible, confirmed also by the stability of catalytic activity during irradiation time in the photocatalytic tests. In addition, experimental tests to check the fluidization properties were realized at different temperatures. Moreover, these tests showed that expansion of the fluidized bed was the same for all reaction temperatures.

3. Results

3.1. Characterization results

3.1.1. N₂ adsorption

BET surface areas (S_{BET}) of the TiO₂ and Pt/TiO₂ photocatalysts synthesized with different Pt loadings and deposition times are shown in Table 1. As it can be observed the BET surface area of pristine TiO₂ was 58 m²/g. S_{BET} values for Pt/TiO₂ samples were found between 56 and 64 m²/g without apparent effect of platinum addition or deposition time on this parameter. Thus, the deposition process did not induce significantly changes in the TiO₂ surface area.

3.1.2. X-ray diffraction

Fig. 1 shows the XRD patterns for TiO₂ and Pt/TiO₂ photocatalysts synthesized with 120 min deposition time. XRD patterns for Pt/TiO₂ samples prepared with different deposition time (15 min) are not shown for the sake of brevity; however, they are similar to

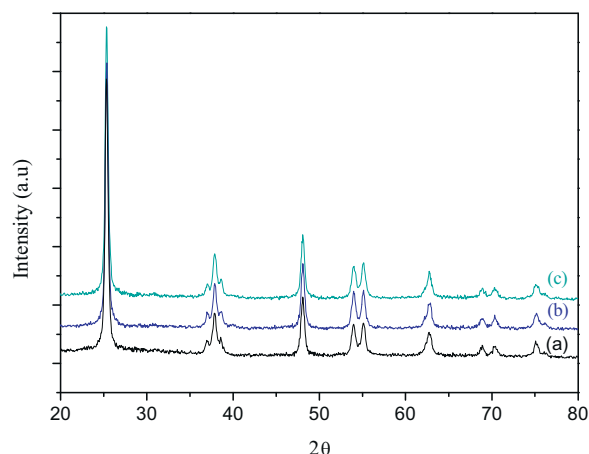


Fig. 1. XRD patterns for TiO₂ and Pt/TiO₂ photocatalysts synthesized at 120 min deposition time with different platinum loading. (a) TiO₂; (b) 0.5 wt.% Pt and (c) 1 wt.% Pt.

the ones recorded for the samples prepared at 120 min. As it can be observed, the only crystallographic phase identified for all samples is anatase. The stabilization of anatase phase by the sulphate pre-treatment of the TiO₂ can be noticed here as no traces of rutile were found even after the high calcination temperature used during the preparation (650 °C) [21].

Anatase crystallite sizes of the samples were estimated from the XRD analysis, using the Scherrer equation (Table 1). For pristine TiO₂, the anatase crystallite size was 20 nm and the Pt/TiO₂ catalysts showed sizes between 21 and 23 nm, without relevant changes associated with platinum loading or deposition time.

In addition, it is worth noting that no peaks ascribed to platinum were detected for any of the Pt/TiO₂ samples, probably due to the high dispersion and low metal content present in the materials.

3.2. UV–vis spectroscopy

The Diffuse Reflectance UV–vis Spectra (UV–vis DRS) for all the catalysts in a wavelengths range between 200 and 800 nm were recorded. Typical UV–vis DRS spectra obtained for some of the samples are shown in Fig. 2. The characteristic sharp absorption threshold of TiO₂ around 350 nm can be observed for all samples. Due to their gray color, platinized materials show slightly

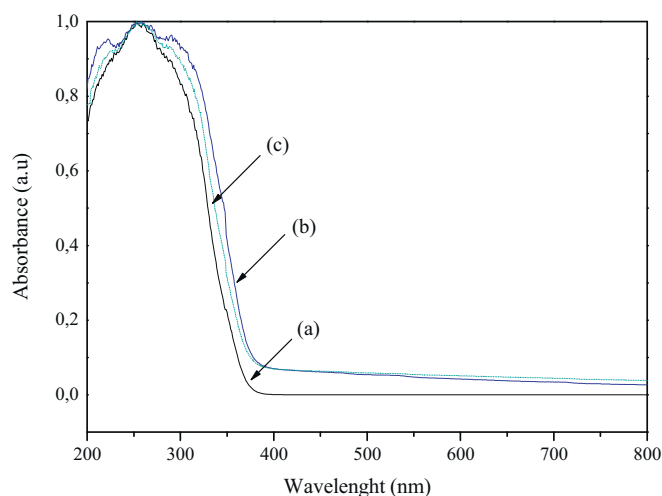


Fig. 2. UV–vis DRS spectra for (a) TiO₂; (b) 0.5 wt.% and (c) 1 wt.% Pt/TiO₂ catalysts synthesized at 120 min deposition time.

higher absorption than pristine TiO_2 throughout the visible range (400–700 nm).

Equivalent band gap values of the different catalysts were estimated by plotting $[F(R_\infty) \times h\nu]^2$ vs. $h\nu$ and are shown in Table 1. The band gap energy for pure TiO_2 was 3.2 eV, in agreement with reported values for anatase TiO_2 [25]. Photodeposition of platinum led to a decrease of the band gap with values of 2.8 eV for the samples with 0.5 wt.% nominal content of platinum and 3.0 eV for samples with 1 wt.%. No apparent changes in the band gaps were observed with the deposition time.

3.3. X-ray fluorescence

Total platinum content in the samples was determined by XRF and the values are also shown in Table 1. As it can be seen, metal content in platinized samples was always lower than nominal content indicating a partial yield of the photodeposition process under these experimental conditions. Nevertheless, the amount of platinum in the samples increased considerably with the deposition

time, though never reaching the intended nominal content. A loading of metal of 0.41 wt.% and 0.83 wt.% was found for samples prepared at 120 min deposition time with 0.5 and 1 wt.% nominal Pt percentage, respectively.

The presence of impurities in the samples can also be detected by XRF. Sulphur coming from the pre-treatment of the TiO_2 or chlorine from the metal precursor (H_2PtCl_6) could be expected. However, the content of these impurities was very low and for the case of sulphur the values found ranged between 0.24 and 0.32%; and less than 0.04% in any case for chlorine.

3.4. TEM

Particle size and dispersion of deposited platinum on the different samples were studied by TEM analysis. Thus, the effect of metal loading and deposition time on particle size distribution was investigated. Representative TEM images and histograms of particle size distributions of the different Pt/ TiO_2 photocatalysts synthesized under the different conditions are presented in Fig. 3.

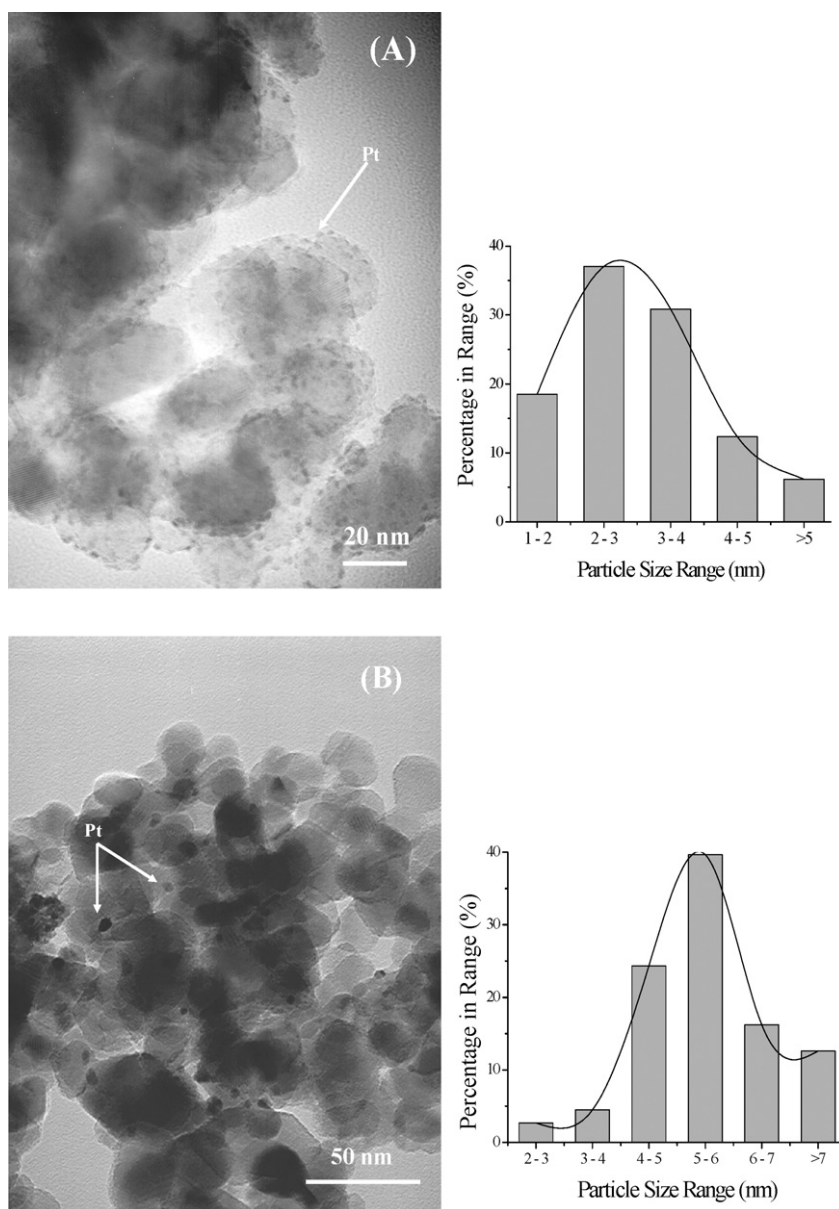


Fig. 3. TEM images and distribution of platinum particle size for Pt/ TiO_2 prepared with different deposition time and Pt content: (A) 0.5 wt.% Pt (15 min); (B) 0.5 wt.% Pt (120 min); (C) 1 wt.% Pt (15 min) and (C) 1 wt.% Pt (120 min).

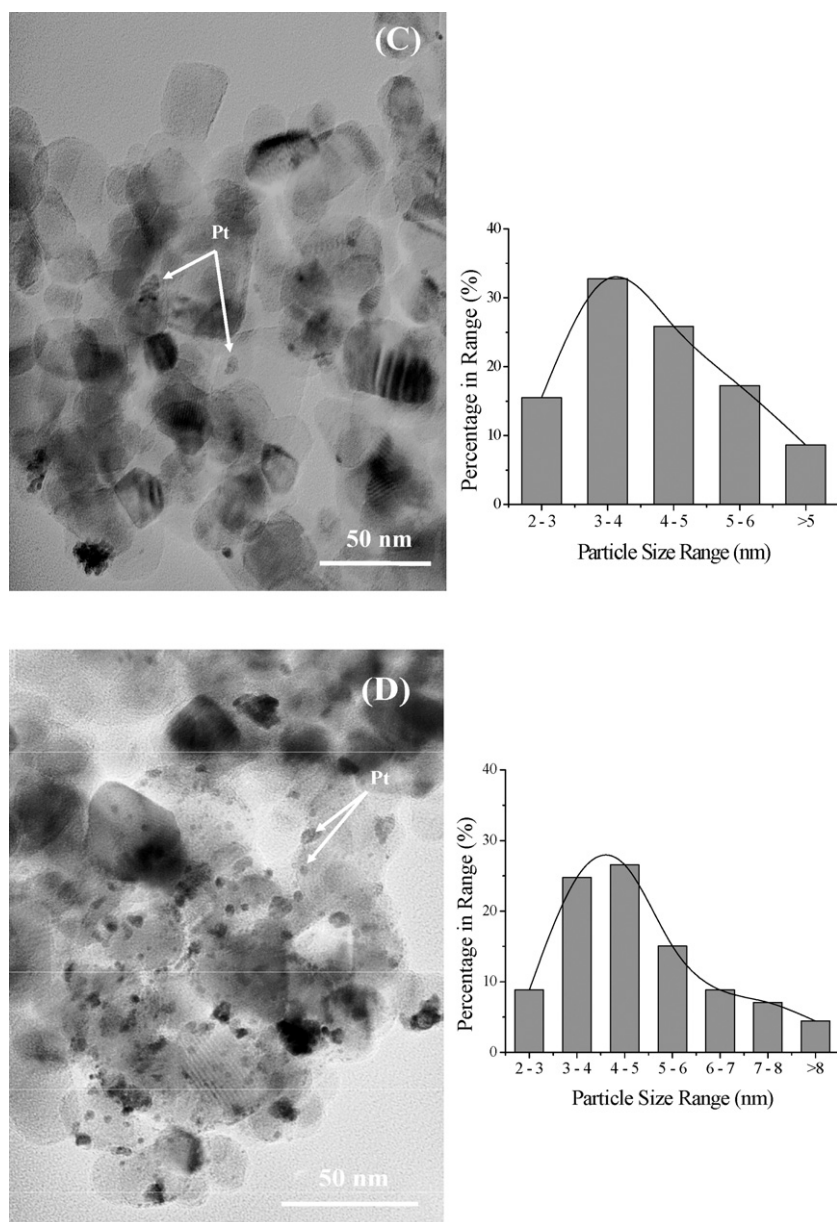


Fig. 3. (continued)

Platinum deposits appear as spherical shaped dark spots in the TEM images. As it can be observed, there is a clear influence of the synthesis parameters on the final average platinum particle size. In general, metal particles became larger with the deposition time and platinum loading. Moreover, in the samples with higher percentages of platinum, the particles appear often forming clusters and aggregates and therefore not very homogeneously distributed.

Thus, the sample with 0.5 wt.% Pt prepared with 15 min deposition time presents the smallest particles (the majority of them with diameters between 2 and 3 nm) and also homogeneously distributed throughout the whole surface of the TiO₂.

In agreement with these observations, the mean particle diameter, \bar{d} (nm), and dispersion D (%) of the metal on the different samples were calculated as indicated in the experimental section and the results are given in Table 1. As expected, the main diameter increased and the dispersion decreased with deposition time and platinum loading.

3.5. XPS measurements

Table 2 compiles the binding energies (BE) of the main XPS peaks (Ti 2p_{3/2} and O 1s) for the different samples. The Ti 2p_{3/2} core level spectra were similar for all analyzed samples with peaks centred at 458.4 ± 0.1 eV, corresponding to Ti⁴⁺ in the TiO₂ network as the main component. Regarding the analysis of the O 1s region, a peak located at a binding energy of 529.8 ± 0.2 eV was registered in all samples, corresponding to lattice oxygen in TiO₂, with a broad shoulder at higher binding energies ascribed to oxygen in surface hydroxyl groups. This latter shoulder was more pronounced in the Pt/TiO₂ samples, indicating a higher degree of hydroxylation. From the XPS data, O/Ti ratios were also calculated for TiO₂ and Pt/TiO₂ materials. For the pristine TiO₂ the O/Ti value was found to be 1.70, lower than the stoichiometric value (O/Ti = 2). This indicates the presence of a certain amount oxygen vacancies on the surface of this oxide, in agreement with previous reported results [21] which showed the development of oxygen vacancies on TiO₂.

Table 2
Summary of XPS results.

Catalysts	Nominal content Pt (%)	Deposition time (min)	Binding energy (eV)		Pt ⁰ (%)	Pt ^{δ+} (%)	O/Ti
			Ti 2p _{3/2}	O 1s			
TiO ₂	–	–	458.5	529.8	–	–	1.70
Pt/TiO ₂	0.5	15	458.5	529.9	nd	nd	1.87
		120	458.4	529.6	70	30	1.88
	1	15	458.3	529.6	72	28	1.90
		120	458.4	529.6	63	37	1.85

nd = no determined.

surfaces due to the process of sulphation. The ratios for the Pt/TiO₂ samples were higher (O/Ti = 1.85–1.90), suggesting that the oxygen vacancies are partially annihilated during the photodeposition process.

The analysis of the XPS Pt (4f) gave us information regarding the oxidation state of this metal on the Pt/TiO₂ samples. The signal ascribed to Pt is formed by a doublet (4f_{7/2} and 4f_{5/2}) where the main peaks of metallic (Pt⁰) and partially oxidized (Pt^{δ+}) platinum are centred at binding energies of 71.1 eV and 74.5 eV respectively [26,27]. Thus, the fraction of Pt⁰ on the samples was estimated by deconvolution of the different components of the signal (example shown in Fig. 4) by using the program UNIFIT 2009 [28] and the corresponding values are shown in Table 2.

As it can be seen, in the sample with 0.5 wt.% Pt and prepared at 120 min deposition time ca. 70% of the Pt is found as metallic platinum (Pt⁰). Unfortunately, due to the low content of platinum in the sample 0.5 wt.% Pt prepared with 15 min of deposition time (see results of XRF in Table 1), the XPS ratio signal to noise was too low to allow any accurate estimation of the Pt metallic fraction in

this case. For the catalysts with 1 wt.% nominal platinum content, the fraction of Pt⁰ decreased slightly with the deposition time, from 72% at 15 min to 63% at 120 min.

3.6. Photocatalytic tests

The reaction of ethanol partial oxidation to acetaldehyde in gas phase by photocatalysis was studied over the TiO₂ and Pt/TiO₂ samples. The effect of synthesis parameters, such as Pt content and deposition time, on the photocatalytic efficiency and selectivity to acetaldehyde was evaluated. In order to investigate the performance of these photocatalysts with the temperature and to check their deactivation, the tests were also carried out at different temperatures between 60 and 100 °C.

Photocatalytic tests were carried out using a fluidized bed photoreactor, illuminated by UVA-LEDs modules. Initially a Blank test feeding 0.2 vol.% ethanol without catalyst was performed; it was observed that homogeneous photoreaction does not occur under the experimental conditions used in this study.

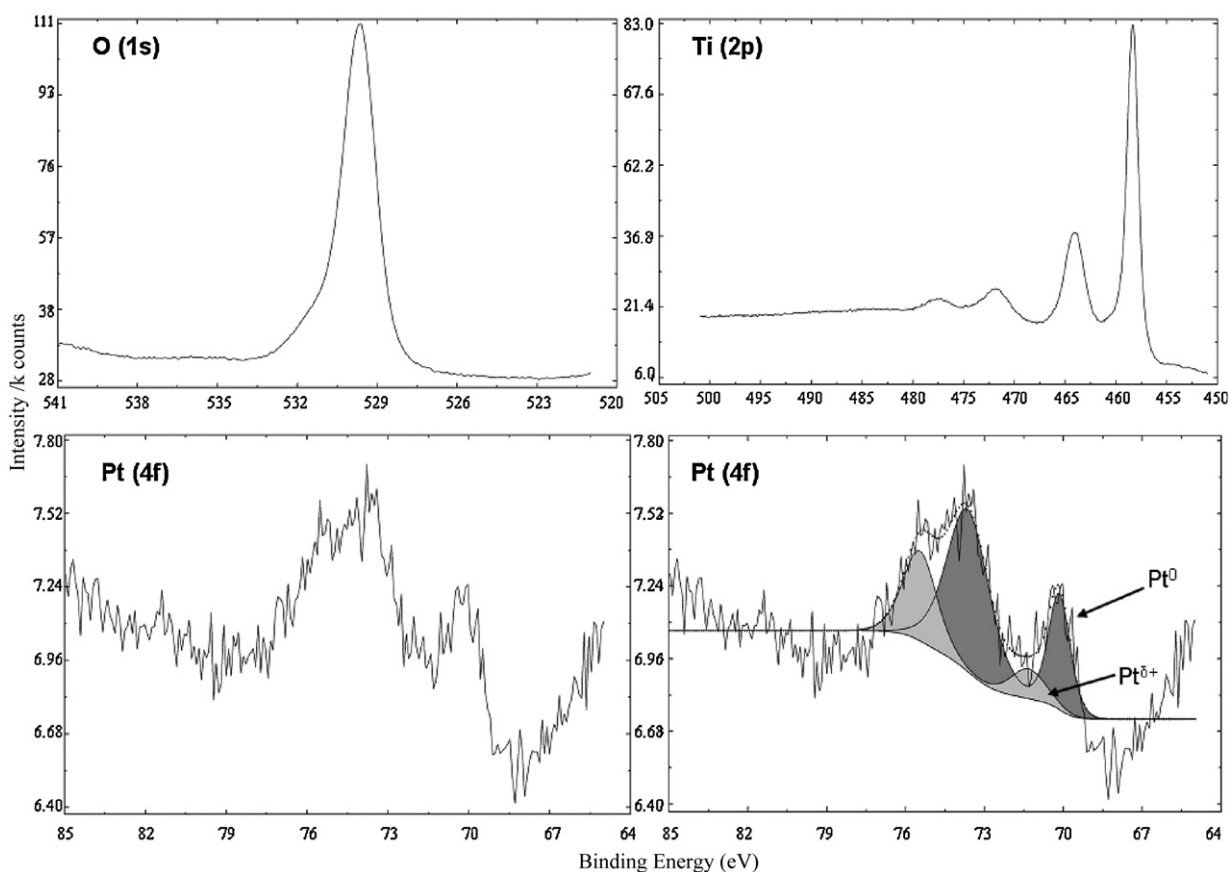


Fig. 4. XPS core level spectra of O 1s, Ti (2p) and Pt (4f) regions for 0.5 wt.% Pt/TiO₂ synthesized at 120 min deposition time.

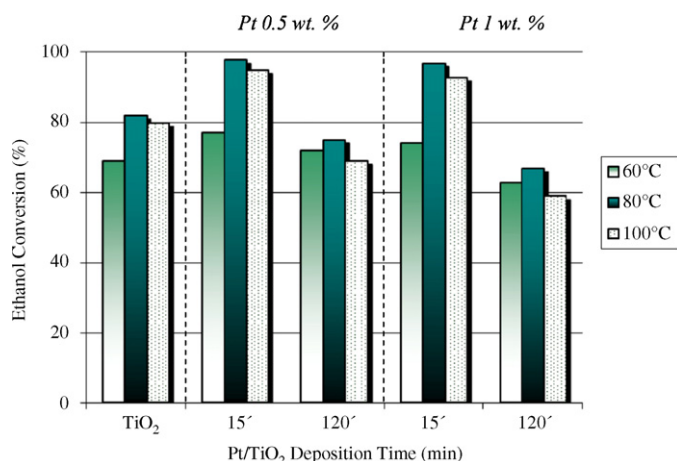


Fig. 5. Ethanol conversion over TiO₂ and Pt/TiO₂ photocatalysts at different reaction temperatures.

All the photocatalytic runs started feeding the reaction gaseous mixture to the reactor in the dark, until the outlet ethanol concentration reached the equilibrium value, taken as initial value. No reaction products were observed during or after the ethanol dark adsorption at any tested temperature (60, 80 or 100 °C). These results indicate that no ethanol conversion occurs due to homogeneous gas phase reaction or to thermal catalysis in the used operating conditions.

Then, UVA-LEDs were switched on after the establishment of the dark adsorption equilibrium of ethanol on the catalyst surface. Ethanol conversions observed over pure TiO₂ and Pt/TiO₂ photocatalysts as a function of reaction temperature are shown in Fig. 5. As it can be observed, ethanol conversion increased when the reaction temperature increased to 80 °C and then decreased again for reaction temperature of 100 °C. This trend is observed in all the samples and thus in any case the best photocatalytic performance for ethanol partial oxidation is shown at 80 °C.

Ethanol conversion over pristine TiO₂ was 69, 82 and 80% at reaction temperatures of 60, 80 and 100 °C, respectively.

The photocatalytic activity of Pt/TiO₂ was influenced by the deposition time used in the synthesis of the photocatalysts. In this way, the increase of the photodeposition time until 120 min had a detrimental effect on the TiO₂ photoactivity for both, 0.5 wt.% and 1 wt.% of Pt loading.

Ethanol conversion values obtained with the catalysts with 1 wt.% Pt were slightly lower than those obtained with the catalysts with 0.5 wt.%, for the both deposition times studied.

Best photocatalytic behavior for ethanol conversion was shown by the 0.5 wt.% Pt/TiO₂ synthesized with 15 min deposition time, with a conversion value of 98% at a reaction temperature of 80 °C.

According to MS analysis, acetaldehyde was the main reaction product observed in all the tests, with a low presence of other by-products in lower or higher amounts depending on the catalyst studied, which in order of importance are: CO₂, ethylene and crotonaldehyde.

Fig. 6a and b shows the selectivity to acetaldehyde and CO₂, respectively, in the partial oxidation of ethanol over the different samples as a function of the reaction temperature. As it can be seen, an important increase in the selectivity to acetaldehyde was obtained due to the deposition of platinum, increasing from about 60% for pristine TiO₂ to about 100% for some of the platinized samples.

Selectivity to acetaldehyde improved for the platinized samples prepared with 120 min deposition time compared with those prepared with 15 min at all the reaction temperatures tested; even

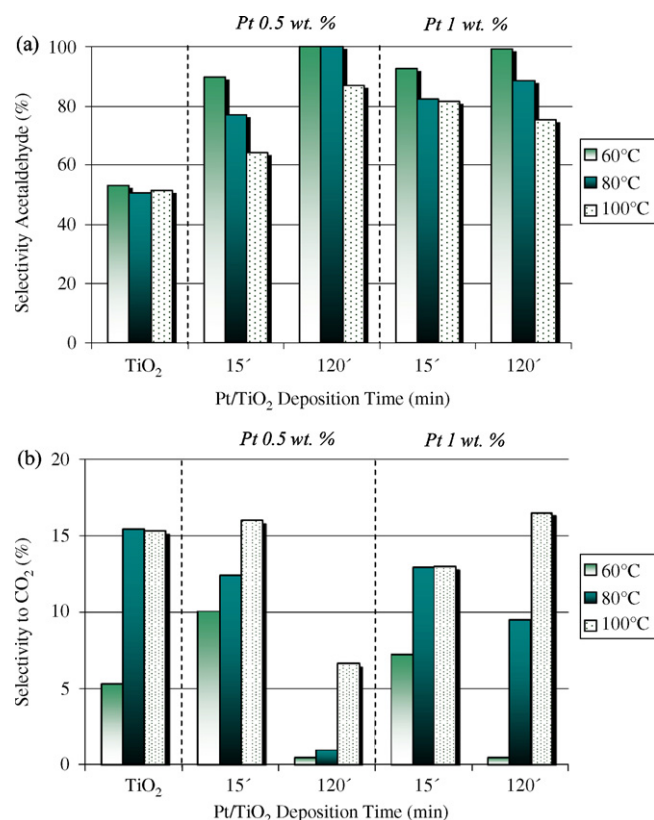


Fig. 6. Selectivity to (a) acetaldehyde and (b) CO₂ in the ethanol oxidative dehydrogenation over TiO₂ and Pt/TiO₂ photocatalysts at different reaction temperatures.

though, the opposite trend was observed for conversions, as it has already been mentioned.

Regarding operation temperature, both percentages of platinum loadings (0.5 and 1 wt.%) showed very similar behavior, and in general, a gradual decrease in the selectivity to acetaldehyde was observed as the reaction temperature increased for all the evaluated samples.

In order to contemplate the interrelation between ethanol conversion (X_{ET}) and acetaldehyde selectivity (S_{AC}) of the different photocatalysts, the yields for acetaldehyde (Y_{AC} %) were estimated, $Y_{AC} (\%) = (X_{ET}/100) (S_{AC})$. This parameter gives us a better idea of the performance of the catalysts towards acetaldehyde production. The obtained values are shown in Fig. 7 as a function of the operation temperature. As it can be seen, the best photocatalyst is the TiO₂ with 1 wt.% Pt and prepared at 15 min deposition time, with an acetaldehyde yield higher than 80% at a temperature of 80 °C.

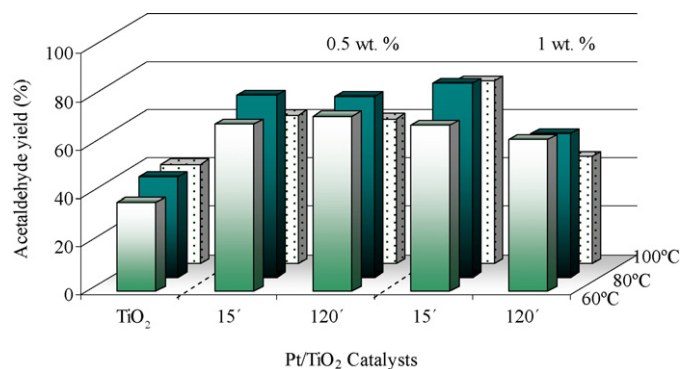


Fig. 7. Acetaldehyde yield for the different catalysts at the indicated operational temperatures.

4. Discussion

The results described above clearly show an important influence of synthesis parameters, such as photodeposition time, used during the preparation of Pt/TiO₂ catalysts on the final physico-chemical properties of the materials. Especial impact of deposition time was observed on the obtained metal particle size and dispersion. Consequently, the photocatalytic activity of TiO₂ for ethanol partial oxidation was also affected not only by the platinization of TiO₂ but also by the different preparation parameters used during its metallization.

In any case, the good results of ethanol conversion with high selectivity over the platinized samples evidence a promising alternative route for acetaldehyde production under these experimental conditions.

On the basis of the XRD analysis, it can be assured that anatase phase is preserved in all samples despite the relatively high calcination temperature applied to the TiO₂ (650 °C) and that the deposition of platinum did not induce any transition to rutile in the samples. This can be important to note as anatase has often been considered the most active phase in photocatalysis [29–31]. Other characteristics of the pure TiO₂ used as starting material, such as surface area and light absorption properties did not appear to be affected significantly by the deposition of platinum or by synthesis parameters evaluated.

On the contrary, photodeposition time had a strong influence on the amount of platinum deposited and on the particle size and dispersion, as it could be deduced by XRF and TEM observations. Thus, a longer deposition time increased the amount of deposited metal but also increased the average particle size and gave rise to the formation of aggregates of platinum. This can be understood by the mechanism of metal reduction on the TiO₂ surface by photodeposition [27]. Platinum particles are nucleated on the TiO₂ surface with preferential deposition at oxygen vacancies where a high-electron density can be found. Photogenerated electrons produced in the TiO₂ will then migrate to these platinum nuclei to equilibrate the corresponding Fermi levels. This will increase the electron density and the reduction of the platinum precursor will take place on these nuclei hindering the creation of new nucleation sites and making the deposits growth larger with the illumination time forming easily aggregates.

With the illumination time, the fraction of platinum in its metallic state in samples with 1 wt.% Pt also decreased as it was estimated by calculations based on the XPS results. This can be explained due to a certain degree of re-oxidation of the metal by the •OH radical formation on the TiO₂ surface as a consequence of the illumination. In any case, for all the studied samples, the reduction of platinum was always incomplete, in agreement with Kozlova et al. [32] which recently reported that the photodeposition method always leads to a certain amount of platinum in its oxidized state.

The different content, average particle size and dispersion and oxidation state of platinum on the samples evidently gave rise to a different photocatalytic behavior for ethanol conversion. In general terms, the addition of noble metals to TiO₂ photocatalysts improves its photocatalytic efficiency by reducing the recombination rate of the photogenerated charges. Thus, metal centers may act as effective traps for the photogenerated electrons due to the formation of a Schottky barrier at the metal–semiconductor contact reducing the probability of electron–hole recombination [25,33]. However, the enhancement of the activity will also depend on many factors; including those which have been modified in this work, i.e. content, particle size and oxidation state of platinum.

Our results showed that ethanol conversion was higher over the platinized samples than over pristine TiO₂ which reflects the benefits of platinization previously described. Among the platinized

samples, those prepared at 120 min deposition time showed lower conversions. According to the characterization results, this can be understood taking into account that these samples present higher average particle size and lower dispersion of platinum as well as lower fraction of the metal as Pt⁰. The oxidation state of Pt particles on the TiO₂ is one of the most important parameters influencing the improvement of the photocatalytic activity of this oxide [33,34] being Pt⁰ the state of the metal that appears to provide the highest enhancement of activity. Pt²⁺/Pt⁴⁺ species could also act as recombination centers through consecutive reduction/oxidation cycles consuming photogenerated electrons–holes pairs and thus competing with the photocatalytic process.

The obtained results may be indicating that under the experimental conditions used in this work, the ethanol oxidative dehydrogenation is a structure-sensitivity reaction as conversion rates vary significantly with dispersion. Even though, deposition time has a direct influence on Pt particle size and oxidation state, other effects of deposition time in the catalyst structure cannot be totally ruled out.

On the other hand, platinum loading between 0.5 wt.% and 1 wt.% seems to have little influence on the final ethanol conversion, being other parameters more decisive.

But for organic synthesis, not only conversion is important but selectivity as well. In this way, our results show that selectivity to acetaldehyde increased considerably by the platinization of the TiO₂, reaching even about 100% for some of the metallized samples. Selectivities were higher when platinization was performed with photodeposition time of 120 min; however, these samples showed lower conversions than their counterparts prepared with 15 min deposition time.

The photocatalytic tests performed at different reaction temperatures (60, 80 and 100 °C) showed a maximum in ethanol conversion and selectivity to acetaldehyde at 80 °C for all samples. The ethanol conversion maximum is likely related to the increase of the acetaldehyde desorption when passing from 60 to 80 °C that frees the active sites for further adsorption of reactant, increasing the turnover on the latter. The decrease of ethanol conversion over 80 °C could be instead due to a reduction in the adsorption capacity for ethanol on the TiO₂ surface, as already found on pristine TiO₂ [35] and V₂O₅/TiO₂ photocatalysts [18].

A hypothesis on the action of Pt in the reaction mechanism can be proposed related to the already suggested formation of acetaldehyde radicals on TiO₂ [6,36]. Under UV irradiation, hydroxyl groups can react with positive holes giving OH radicals which can abstract a hydrogen to the adsorbed ethoxy species to yield adsorbed acetaldehyde radicals. Acetaldehyde radicals could be transformed into adsorbed acetaldehyde by electron withdrawing by the Pt nanoparticles, then favouring the desorption of the product and so promoting the selectivity to acetaldehyde.

On TiO₂ surface not covered by Pt, ethoxy adsorbed species can give also a hydroxyl group and ethylene, which is desorbed. Acetaldehyde radicals may lose an electron and be desorbed as acetaldehyde. As alternative reaction path, adsorbed acetaldehyde could form crotonaldehyde by β-aldolization and dehydration. This route is hindered by the addition of Pt nanoparticles onto the TiO₂ surface, as it can be seen by comparing crotonaldehyde selectivity values obtained in the reaction over TiO₂ and Pt/TiO₂ photocatalysts, which are high (more than 35% for all tested temperatures) on the former but negligible on the latter for all tested temperatures. Moreover, the formed acetaldehyde could be subjected to further oxidation yielding adsorbed acetic acid, and then transformed into CO₂ and water. As it was seen in Fig. 6, the selectivity to acetaldehyde at higher temperatures decreases according to this latter reaction path that leads to the total oxidation.

5. Conclusions

Different platinized TiO₂ samples have been tested for the reaction of photocatalytic ethanol partial oxidation in gas phase as an alternative green route for acetaldehyde production.

Platinization experimental conditions during photodeposition, such as deposition time, were found to have a strong influence on the final properties of the materials and consequently on their photocatalytic activity in the partial oxidation of ethanol. A short deposition time (15 min) led to smaller average particle size and higher dispersion of the platinum on the TiO₂ surface as well as a higher fraction of the metal on its metallic state. These features conferred the samples thus prepared a good photocatalytic behavior for ethanol conversion. Specifically, with the sample 1 wt.% Pt loading prepared with 15 min deposition time the highest yield to acetaldehyde of all series was obtained, compiling a good compromise between high ethanol conversion and high selectivity to acetaldehyde which make of this sample a promising candidate for acetaldehyde production by photocatalysis.

Acknowledgments

This research was financed by the Spanish Ministerio Ciencia e Innovación (Project Ref. CTQ2008-05961-CO2-01) and Junta de Andalucía (Excellence Project P06-FQM-1406). J.J. Murcia thanks CSIC for the concession of a JAE grant and for financing the short stay No. 2011ESTCSIC-6717.

The authors should also thank Lampugnani Sandblasting HI-TECH for the provision of the glass spheres used in this work.

References

- [1] F.W. Chang, H.C. Yang, L.S. Roselin, W.Y. Kuo, *Appl. Catal. A* 304 (2006) 30–39.
- [2] M. Eckert, G. Fleischmann, R. Jira, H.M. Bolt, K. Golka, *Acetaldehyde*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2006.
- [3] J.-M. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz, B.T. Hoai, H. Lachheb, E. Puzenat, C. Guillard, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 624–629.
- [4] G. Centi, S. Perathoner, *Catal. Today* 77 (2003) 287–297.
- [5] A.V. Vorontsov, V.P. Dubovitskaya, *J. Catal.* 221 (2004) 102–109.
- [6] P. Ciambelli, D. Sannino, V. Palma, V. Vaiano, R.S. Mazzei, *Photochem. Photobiol. Sci.* 8 (2009) 699–704.
- [7] D.S. Muggli, J.L. Falconer, *J. Catal.* 175 (1998) 213–219.
- [8] S.J. Hwang, D. Raftery, *Catal. Today* 49 (1999) 353–361.
- [9] S.K. Lee, A. Mills, *Platinum Met. Rev.* 47 (2003) 61–72.
- [10] D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J.J. Testa, C.A. Emilio, M.I. Litter, *J. Photochem. Photobiol. A* 148 (2002) 223–231.
- [11] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, *Catal. Today* 129 (2007) 43–49.
- [12] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 12840–12847.
- [13] V. Subramanian, E. Wolf, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* 150 (2001) 11439–11446.
- [14] P. Ciambelli, D. Sannino, V. Palma, V. Vaiano, PCT application, WO2009/00239 20090529.
- [15] P. Ciambelli, D. Sannino, V. Palma, V. Vaiano, *Int. J. Photoenergy* (2009), doi:10.1155/2009/709365, Article ID 709365.
- [16] P. Ciambelli, D. Sannino, V. Palma, V. Vaiano, P. Eloy, F. Dury, E.M. Gaigneaux, *Catal. Today* 128 (2007) 251–257.
- [17] P. Ciambelli, D. Sannino, V. Palma, V. Vaiano, P. Eloy, F. Dury, E.M. Gaigneaux, *Catal. Today* 141 (2009) 367–373.
- [18] P. Ciambelli, D. Sannino, V. Palma, V. Vaiano, R.I. Bickley, *Appl. Catal. A* 349 (2008) 140–147.
- [19] V. Palma, D. Sannino, V. Vaiano, P. Ciambelli, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 10279–10286.
- [20] M.C. Hidalgo, J.J. Murcia, J.A. Navío, G. Colón, *Appl. Catal. A* 397 (2011) 112–120.
- [21] G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, *Appl. Catal. B* 45 (2003) 39–50.
- [22] K. Okazaki, Y. Morikawa, S. Tanaka, K. Tanaka, M. Kohyama, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 3075–3080.
- [23] A. Baylet, C. Capdeillayre, L. Retailleau, J.L. Valverde, P. Vernoux, A. Giroir-Fendler, *Appl. Catal. B* 102 (2011) 180–189.
- [24] V. Vaiano, Heterogeneous photocatalytic selective oxidation of cyclohexane, PhD Thesis, University of Salerno, Italy, 2006. Available online on: http://www3.unisa.it/uploads/1270/19_tesi.vincenzo.vaiano.pdf.
- [25] M.I. Litter, *Appl. Catal. B* 23 (1999) 89–114.
- [26] A.V. Vorontsov, E.N. Savinov, J. Zhensheng, *J. Photochem. Photobiol. A* 125 (1999) 113–117.
- [27] F. Zhang, J. Chen, X. Zhang, W. Gao, R. Jin, N. Guan, Y. Li, *Langmuir* 20 (2004) 9329–9334.
- [28] www.uni-leipzig.de/~unifit. University of Leipzig, Germany.
- [29] A.L. Linsebigler, G.Q. Lu, J.J.T. Yates, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735–758.
- [30] R. Molinari, L. Palmisano, M. Schiavello, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 3303–3310.
- [31] M.C. Hidalgo, G. Colón, J.A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A* 148 (2002) 341–348.
- [32] E.A. Kozlova, T.P. Lyubina, M.A. Nasalevich, A.V. Vorontsov, A.V. Miller, V.V. Kaichev, V.N. Parmonet, *Catal. Commun.* 12 (2011) 597–601.
- [33] J. Lee, W. Choi, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 7399–7406.
- [34] B. Llano, G. Restrepo, J.M. Marín, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, *Appl. Catal. A* 387 (2010) 135–140.
- [35] P.M. Jayaweera, E.L. Quah, H. Idriss, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 1764–1769.
- [36] P. Ciambelli, D. Sannino, V. Palma, V. Vaiano, R.S. Mazzei, *Photochem. Photobiol. Sci.* 10 (2011) 414–418.

CAPÍTULO 7

FOTO-OXIDACIÓN PARCIAL DE ETANOL SOBRE Pt-TiO₂.

Efecto de la adición de *Blue Phosphors*.

7.1 RESUMEN GENERAL DE RESULTADOS

Se estudió la foto-oxidación parcial de etanol a acetaldehído sobre TiO₂ y sobre un catalizador 0.5 wt.% Pt-TiO₂ preparado por fotodeposición bajo una intensidad de luz de 140 W/m² y 120 min de tiempo de irradiación. Las reacciones se llevaron a cabo en fase gas a 60 °C y usando un reactor de lecho fluidizado, se analizó el efecto de la adición de *Blue phosphors* (BP) al lecho foto-catalítico. Adicionalmente, se evaluó la conversión de etanol sobre el catalizador Pt-TiO₂ en función de la concentración inicial del reactivo.

En la Figura 7.1 se representan los valores de conversión de etanol (X_{ET}) alcanzados sobre los catalizadores evaluados en función de la concentración de etanol (C_{ET}^0). Se incluyen además los resultados obtenidos por adición de *blue phosphors*.

Se observa que la X_{ET} sobre el TiO₂ disminuye en presencia de *blue phosphors*, lo cual se debe posiblemente a que el *BP* enmascara la luz UV, disminuyendo el porcentaje de TiO₂ irradiado. Este resultado indicó que la presencia de platino es crucial para activar la longitud de onda de emisión del *BP*.

Cuando se usa una concentración inicial de etanol de 0.2 vol. %, se observa que la X_{ET} sobre el TiO₂ aumenta ligeramente con la fotodeposición de Pt. Se observó también que la X_{ET} sobre el fotocatalizador Pt-TiO₂ con o sin adición de *BP* disminuye al aumentar la concentración de etanol.

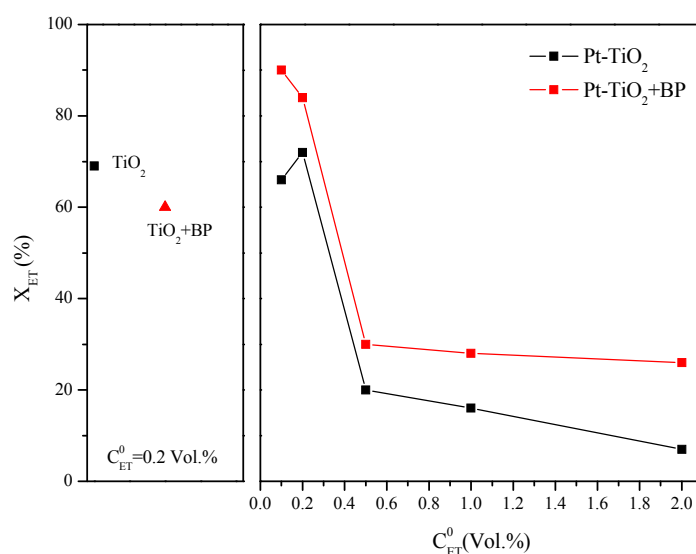


Figura 7.1. Conversión de etanol sobre TiO₂ y Pt-TiO₂, en presencia y ausencia de *Blue phosphors* (BP) en función de la concentración de reactivo.

Las partículas fosforescentes, actúan como portadores de luz en el interior del lecho fotocatalítico, lo que hace que exista una trayectoria más corta para la radiación óptica, por esta razón la adición de *BP* aumenta notablemente la actividad del catalizador Pt-TiO₂ en todas las concentraciones de etanol estudiadas.

Como se observa en la Figura 7.2, el efecto conjunto entre la adición de BP y la fotodeposición de Pt sobre el TiO₂ permite aumentar la selectividad hacia el acetaldehído (S_{AC}).

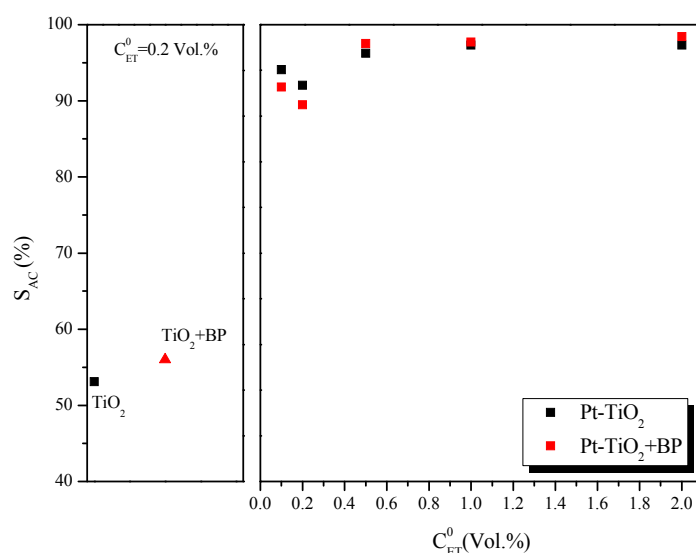


Figura 7.2. Selectividad hacia acetaldehído durante la foto-oxidación de etanol sobre catalizadores Pt-TiO₂, en presencia y ausencia de *Blue phosphors* (BP) y en función de la concentración de etanol.

7.2 CONCLUSIONES

La actividad fotocatalítica del TiO₂ y su selectividad hacia acetaldehído en la reacción de foto-oxidación de etanol, se pueden mejorar mediante la fotodeposición de nanopartículas de Pt.

La presencia de *blue phosphors* en el lecho fotocatalítico permite optimizar la actividad del catalizador Pt-TiO₂.

Fue posible determinar que en todas las concentraciones de etanol evaluadas la conversión aumenta al adicionar *blue phosphors*. Este comportamiento evidencia claramente las limitaciones en el transporte de fotones que existen en ausencia de *phosphors*, estas limitaciones se superan con el fotocatalizador Pt-TiO₂, el cual es capaz de captar la emisión de luz llevada por las partículas fosforescentes, aumentando así la transferencia fotónica.

La concentración de reactivo usada condiciona la actividad del catalizador Pt-TiO₂, un aumento en la concentración del etanol produce una disminución notable en la conversión. Esto puede ser consecuencia de una menor adsorción del sustrato sobre el catalizador.

Los resultados de este estudio se analizan en la publicación que se adjunta a continuación:

J. J. Murcia, M. C. Hidalgo, J. A. Navío, V. Vaiano, P. Ciambelli, D. Sannino. “Photocatalytic Ethanol Oxidative Dehydrogenation over Pt/TiO₂: Effect of the Addition of Blue Phosphors”. *International Journal of Photoenergy*. Volumen 2012, Article ID 687262, 9 pages doi:10.1155/2012/687262.

Research Article

Photocatalytic Ethanol Oxidative Dehydrogenation over Pt/TiO₂: Effect of the Addition of Blue Phosphors

J. J. Murcia,¹ M. C. Hidalgo,¹ J. A. Navío,¹ V. Vaiano,² P. Ciambelli,^{2,3} and D. Sannino^{2,3}

¹ Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), Consejo Superior de Investigaciones Científicas CSIC, Universidad de Sevilla, Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, Spain

² Department of Industrial Engineering, University of Salerno, Via Ponte Don Melillo, 84084 Fisciano, Italy

³ Nano Mates, Research Centre for Nanomaterials and Nanotechnology at Salerno University, University of Salerno, Via Ponte Don Melillo, 84084 Fisciano, Italy

Correspondence should be addressed to D. Sannino, dsannino@unisa.it

Received 16 July 2011; Accepted 28 August 2011

Academic Editor: Shifu Chen

Copyright © 2012 J. J. Murcia et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Ethanol oxidative dehydrogenation over Pt/TiO₂ photocatalyst, in the presence and absence of blue phosphors, was performed. The catalyst was prepared by photodeposition of Pt on sulphated TiO₂. This material was tested in a gas-solid photocatalytic fluidized bed reactor at high illumination efficiency. The effect of the addition of blue phosphors into the fluidized bed has been evaluated. The synthesized catalysts were extensively characterized by different techniques. Pt/TiO₂ with a loading of 0.5 wt% of Pt appeared to be an active photocatalyst in the selective partial oxidation of ethanol to acetaldehyde improving its activity and selectivity compared to pure TiO₂. In the same way, a notable enhancement of ethanol conversion in the presence of the blue phosphors has been obtained. The blue phosphors produced an increase in the level of ethanol conversion over the Pt/TiO₂ catalyst, keeping at the same time the high selectivity to acetaldehyde.

1. Introduction

The selective oxidation of alcohols is one of the most important reactions in organic chemistry. The conversion of primary alcohols to aldehydes is very important for the synthesis of fine chemicals such as fragrances or food additives [1–6]. There is a great industrial interest to convert low alcohols into useful organic intermediates or products, that is, ethene, diethyl ether, or acetaldehyde [7]. Ethanol serves as a feedstock for acetaldehyde production by oxidative dehydrogenation over pure or mixed oxide catalysts [8–10]. Acetaldehyde is an important intermediary in organic syntheses, and this compound is normally obtained by catalytic ethanol partial oxidation [11, 12]. The catalytic oxidation of ethanol has generally been investigated in order to develop catalysts that maximize products, such as acetaldehyde or acetic acid, and minimize production of deep oxidation reactions [11].

Different supported metals, such as Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, V, and Au, has been studied in the current literature for

the reaction of partial oxidation of ethanol by thermal catalysis [11–18]. It is important to note that the selective oxidation of alcohols to either aldehydes or acid in the presence of a noble metal catalyst is of simple work-up procedure, shows a wide applicability to various alcohols, and is an attractive, environment-friendly process [19, 20].

On the other hand, heterogeneous photocatalysis using semiconductor oxides has demonstrated to be very effective in the oxidation of different organic compounds. The heterogeneous photocatalysis based on TiO₂ is an interesting alternative because this oxide is an effective, photostable, reusable, inexpensive, nontoxic, and easily available catalyst [21]. In the past, the majority of the research in the field of photocatalysis was focused on the use of TiO₂ photocatalysts for the purification of water or gas atmospheres from environmental contaminants [22, 23]. However, partial photocatalytic oxidation in the gas phase has recently attracted great interest due to the high potential of this technique in green chemistry [24]. Metal deposition on TiO₂ has been intensively studied

as a means of reducing electron/hole recombination and enhancing efficiencies of TiO_2 in the photocatalytic degradation of organic compounds [25]. Pt deposited on TiO_2 has been reported to improve [26–31], be detrimental [29, 32], or have negligible effects [30] on photocatalysis depending on many different factors.

Chen et al. [32] studied the photocatalytic partial oxidation of ethanol over TiO_2 and Pt/ TiO_2 and found that the selectivity to acetaldehyde (which is more easily oxidized) was enhanced with the platinization as opposed to the higher formation of acetic acid with bare TiO_2 . These authors explained that loaded on TiO_2 , Pt can accelerate the oxygen reduction process occurring at the cathodic area, thereby diminishing the electron accumulation on the surface of TiO_2 particles. This would accelerate the oxidation rate of alcohols, which, in fact, is controlled by the cathodic reduction of oxygen [32, 33]. This process has been often observed not only for alcohols, but also for other organic compounds. Vorontsov and Dubovitskaya [34] reported also up to a two times increase in the rate of ethanol photooxidation at various Pt loadings.

In previous papers regarding the oxidative dehydrogenation of organic compounds using fluidized bed photoreactors [17, 35–37], it has been evinced that UV light does not penetrate in the reactor core volume, since it is mostly absorbed by the catalyst circulating near the irradiated reactor windows within few millimetres [17]. To improve photon transfer in the reactor core volume, the reactor thickness has to be reduced, and, moreover, it is possible to mix the photocatalyst with emitting phosphorescent particles as light carriers, known generally as phosphors. Recently, some of us have reported that the addition of phosphors into a fluidized bed has, therefore, resulted in about doubling of the catalytic surface totally irradiated [17], allowing a considerably increase of the photocatalytic activity. In this paper, the selective partial oxidation of ethanol to acetaldehyde over Pt/ TiO_2 photocatalyst was studied. The photocatalytic reactions were carried out in a gas-solid photocatalytic fluidized bed reactor. The study of the effect of the addition of blue phosphors into the fluidized bed was also attempted.

2. Experimental

2.1. Synthesis Procedure. TiO_2 used as starting material was prepared by the hydrolysis of titanium tetraisopropoxide (Aldrich, 97%) in isopropanol solution (1.6 M) by the slow addition of distilled water (volume ratio isopropanol/water 1:1). Afterward, the generated precipitate was filtered and dried at 110°C overnight. The powders thus obtained were then sulphated by immersion in 1 M sulphuric acid solution for 1 h and calcinated at 650°C for 2 h. Sulphate treatment was carried out for two reasons. On one hand, previous results have shown that sulphate pretreatment stabilizes anatase phase up to high temperatures and protects surface area against sintering [38]. On the other hand, at the calcination temperature of 650°C, the elimination of sulphate groups promotes the creation of high number of oxygen vacancies,

which have been reported as preferential sites for Pt adsorption [39].

Photodeposition of platinum was performed over the calcined TiO_2 powder using hexachloroplatinic acid (H_2PtCl_6 , Aldrich 99.9%) as metal precursor. Under an inert atmosphere (N_2), a suspension of TiO_2 in distilled water containing isopropanol (Merck 99.8%) which acts as sacrificial donor was prepared. Then, the appropriate amount of H_2PtCl_6 to obtain a nominal platinum loading of 0.5% weight total to TiO_2 was added. Final pH of the suspensions was 3. Photodeposition of platinum was then performed by illuminating the suspension during 120 min with an Osram Ultra-Vitalux lamp (300 W) with a sun-like radiation spectrum and a main emission line in the UVA range at 365 nm. The intensity of the lamp was 140 W/m². After photodeposition, the powders were recovered by filtration and dried at 110°C overnight.

Blue phosphors (model RL-UV-B-Y; Excitation Wavelength: 365 nm; Emission Wavelength: 440 nm; particles diameter: 5–10 μm) were provided by DB Chemic. A wide characterization of this material was carried out, and these results are collected in a recent article [17], evidencing that the host crystal structure of the phosphors used in this work is ZnS.

2.2. Characterization Techniques. Crystalline phase composition and degree of crystallinity of the samples were estimated by X-ray diffraction (XRD). XRD patterns were obtained on a Siemens D-501 diffractometer with Ni filter and graphite monochromator using Cu K α radiation. Crystallite sizes were calculated from the line broadening of the main X-ray diffraction peaks by using the Scherrer equation. Peaks were fitted by using a Voigt function.

Laser Raman spectra of catalyst were obtained at room temperature with a Dispersive MicroRaman (Invia, Renishaw), equipped with 785 nm diode-laser, in the range 100–2500 cm⁻¹ Raman shift.

Light absorption properties of the samples were studied by UV-Vis spectroscopy. The UV-Vis DRS spectra were recorded by a Perkin Elmer spectrometer Lambda 35. Band-gaps values were calculated from the corresponding Kubelka-Munk functions, $F(R_\infty)$, which are proportional to the absorption of radiation, by plotting $(F(R_\infty) \cdot h\nu)^2$ against $h\nu$.

BET surface area and porosity measurements were carried out by N_2 adsorption at 77 K using a Micromeritics ASAP 2010 instrument.

Chemical composition and total platinum content of the samples were determined by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) in a Panalytical Axios sequential spectrophotometer equipped with a rhodium tube as the source of radiation. XRF measurements were performed onto pressed pellets (sample included in 10 wt% of wax).

Thermogravimetric analysis (TG-DTG) of the samples was carried out in air flow with a thermobalance (SDT Q600, TA Instruments), in the range 20°C–1000°C at heating rate of 10°C/min.

Field emission SEM images were obtained in a Hitachi S-4800 microscope. The samples were dispersed in ethanol

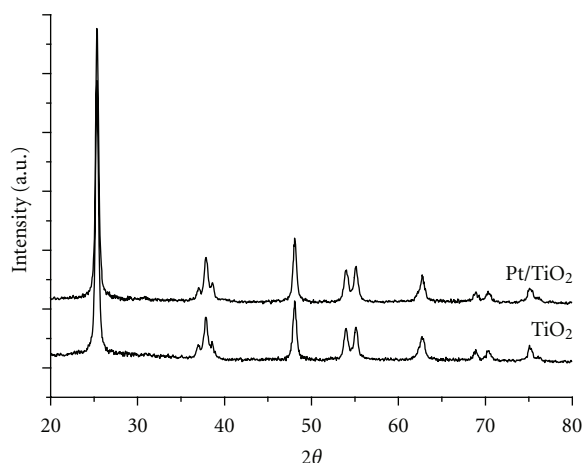


FIGURE 1: XRD patterns for TiO_2 and Pt/TiO_2 photocatalysts.

using an ultrasonicator and dropped on a carbon grid. The platinum particle sizes were evaluated by TEM, in a microscope Philips CM 200.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies were carried out on a Leybold-Heraeus LHS-10 spectrometer, working with constant pass energy of 50 eV. The spectrometer main chamber, working at a pressure $< 2 \times 10^{-9}$ Torr, is equipped with an EA-200 MCD hemispherical electron analyser with a dual X-ray source working with $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ eV) at 120 W and 30 mA. C 1 s signal (284.6 eV) was used as internal energy reference in all the experiments. Samples were outgassed in the prechamber of the instrument at 150°C up to a pressure $< 2 \times 10^{-8}$ Torr to remove chemisorbed water.

2.3. Photocatalytic Tests. Photocatalytic tests were carried out with a feeding 30 L/h (STP), at ethanol concentration in the range 0.1–2 vol.%, in helium flow with oxygen/ethanol ratio of 2. Temperature and pressure reaction were 60°C and 1 atm, respectively. Oxygen and helium were fed from cylinders, helium being the carrier gas for ethanol vaporized from a temperature controlled saturator. Different concentrations of ethanol in the reaction feed were obtained by changing temperature and He flow through the saturator. The gas flow rates were measured and regulated by mass flow controllers (Brooks Instrument).

The fluidized bed reactor used in this work was designed for working with a gas flow rate in the range 20–70 L/h (STP) with a Sauter average diameter in the particles size range 50–100 μm , assuring optimal fluidization [17, 35]. It was a two-dimensional reactor with 40 mm \times 6 mm cross-section, 230 mm height pyrex-glass walls, and a bronze filter (mean pores size 5 μm) to provide a uniform distribution of fed gas. In order to decrease the amount of transported particles, an expanding section (50 mm \times 50 mm cross-section at the top) and a cyclone specifically designed [36] are located on the top and at the outlet of the reactor, respectively. The reactor was illuminated by two UVA-LEDs modules (80 \times 50 mm)

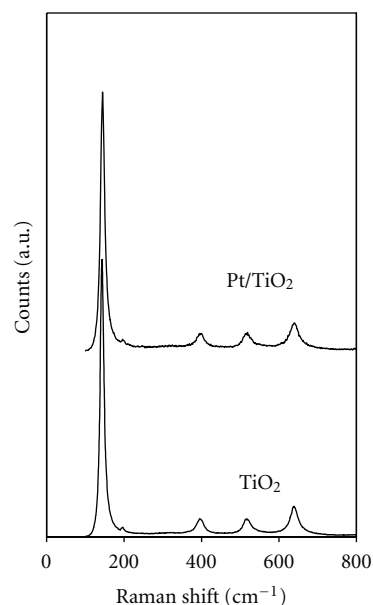


FIGURE 2: Raman spectra of TiO_2 and Pt/TiO_2 photocatalysts.

positioned in front of the reactor pyrex windows (light intensity: 90 mW/cm^2). Each module consisted of 40 UV-LEDs emitting at 365 nm (provided by Nichia Corporation). With these illumination conditions, the light pathlength in the photoreactor was about 2 mm. The catalytic bed was composed by 1.2 g of catalyst diluted with 20 g of glass spheres (grain size: 70–110 μm) (Lampugnani Sandblasting HI-TECH).

To optimize the composition of fluidizable solid mixture, photocatalytic tests were also carried out in the presence of blue phosphors. For these tests, the catalytic bed was composed by 1.2 g of catalyst and 1.8 g of blue phosphors diluted with 20 g of glass spheres. In this way, phosphors were fluidized with the catalyst, excited by external UVA-LEDs, and emitted their stored energy in the proximity to the catalyst.

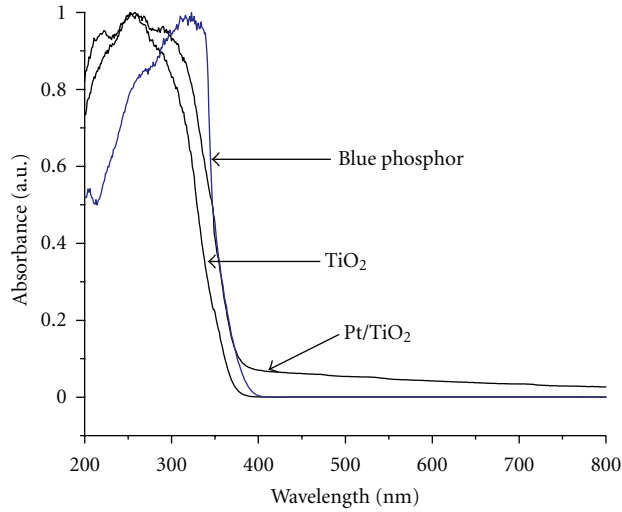
Hereon, the catalytic systems are denoted as Pt/TiO_2 and $\text{Pt/TiO}_2 + \text{Blue P}$ for the setups without and with phosphors, respectively.

Concentrations of inlet reactants and outlet products were measured by an online mass detector (MS) (Quantra Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer, Siemens) and a continuous CO-CO_2 NDIR analyzer (Uras 10, Hartmann and Braun).

Preliminary tests were carried out to check the amount of solid particles elutriated from the reactor by fluidizing the powders for several hours. Elutriation was negligible, confirmed also by the stability of catalytic activity during irradiation time in the photocatalytic tests. In addition, experimental tests to check the fluidization properties were realized, both in the presence and absence of phosphors. These tests showed that the expansion of fluidized bed was the same in both cases, evidencing that the fluidization regime did not change in the presence of phosphors.

TABLE 1: Summary of characterization results.

Catalyst	S_{BET} (m ² /g)	Anatase crystallite size (nm)	S (SO ₃ %)	$n\text{OH/g}$ (mol/g)	$n\text{OH/m}^2$ (mol/m ²)	Ethanol adsorption (mmol/g)
TiO ₂	58.3	20	0.52	$6.6 \text{ E-}4$	$8.8 \text{ E-}6$	0.5
Pt/TiO ₂	59.0	21	0.39	$1.2 \text{ E-}3$	$2.1 \text{ E-}5$	1.6

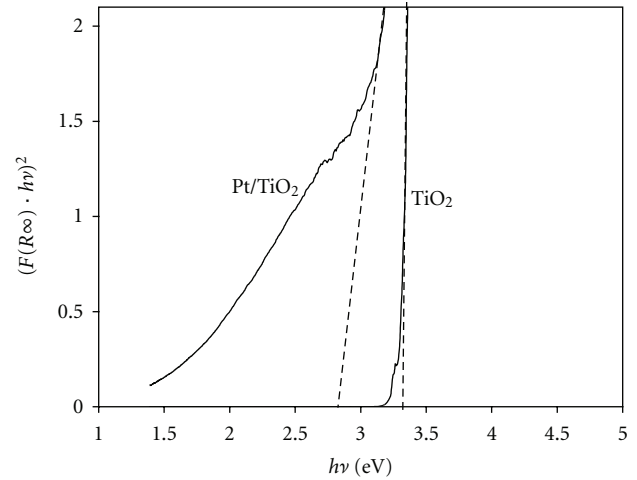
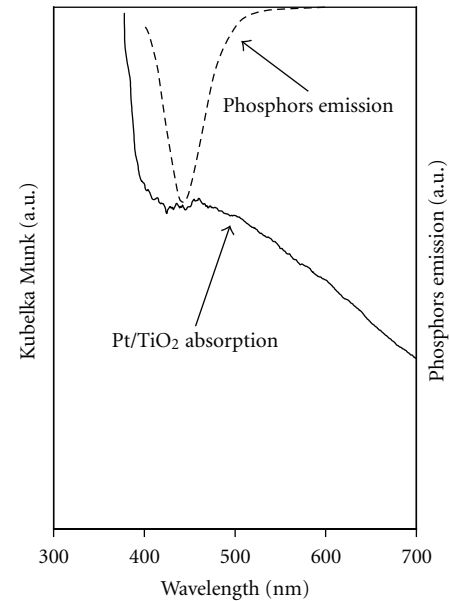
FIGURE 3: UV-Vis DRS spectra for TiO₂ and Pt/TiO₂ photocatalysts compared with phosphors emission.

3. Results and Discussion

3.1. Characterization of the Catalysts. The XRD patterns (Figure 1) and Raman spectra (Figure 2) for sulphated TiO₂ and Pt/TiO₂ photocatalyst showed that anatase is the only crystalline phase present in these samples. The stabilization of anatase phase by sulphate pretreatment of the TiO₂ can be noticed here, as no traces of rutile were found even after the high calcination temperature used (650°C) [38, 40]. No peaks corresponding to platinum was detected by XRD due to the low loading and high dispersion of metal present in the Pt/TiO₂ catalyst. Anatase crystallite sizes of the samples were estimated by the Scherrer equation, and the values are presented in Table 1. As it can be observed, the addition of platinum did not induce any significant change in the anatase crystallite size of TiO₂ (20–21 nm).

Figure 3 shows the UV-Vis DRS spectra for Pt/TiO₂ catalyst and the starting material (sulphated TiO₂). No significant differences between the spectra analyzed are visible for wavelengths below 400 nm in which the characteristic sharp absorption threshold of TiO₂ around 350 nm can be observed. For Pt/TiO₂ catalyst, in the range between 400 and 600 nm, there is the presence of a very broad absorption band probably due to an interaction between platinum surface species and titanium dioxide. Figure 3 shows also the UV-Vis DRS spectrum of blue phosphors; this sample has absorption at wavelength of 320 nm and band gap energy of 3.1 eV.

Differences in the absorption properties of the two catalysts are markedly evinced by plotting $[F(R_{\infty}) \cdot h\nu]^2$ versus $h\nu$ (Figure 4) and correspond to a decrease in band gap

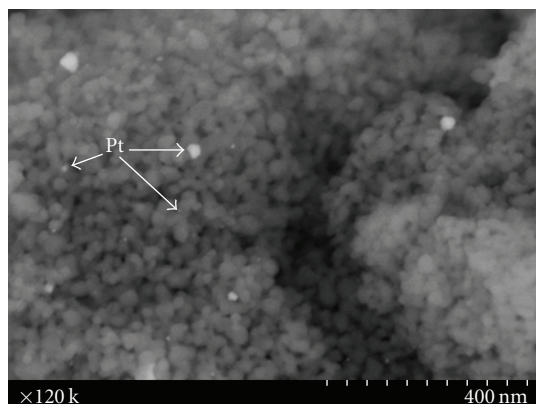
FIGURE 4: Band gap calculus from UV-Vis DRS spectra for TiO₂ and Pt/TiO₂ catalysts.FIGURE 5: Comparison between Pt/TiO₂ absorption and phosphors emission.

energies, from 3.4 eV for TiO₂ to 2.8 eV for Pt/TiO₂ sample. This last value implies that the activation energy can be provided by the energy related to the wavelength emission of the selected phosphors (Figure 5).

BET surface area values for the analyzed samples are given in Table 1. As it can be observed, a little increase in the TiO₂ S_{BET} value was produced by the process of platinum photodeposition.

TABLE 2: XPS results.

Catalysts	Binding energy (eV)		Pt ⁰ (%)	Pt ^{δ+} (%)
	Ti 2p _{3/2}	O 1s		
TiO ₂	458.5	529.8	—	—
Pt/TiO ₂	458.4	529.6	70.2	29.8

FIGURE 6: Selected scanning electron image of Pt/TiO₂ photocatalyst.

Total amount of platinum in the Pt/TiO₂ photocatalyst was calculated by XRF, being 0.41%. This value is close to the nominal content (0.5%) indicating a high yield for the photodeposition process. XRF analysis also showed the presence of sulphur from the sulphate pretreatment even though the amount of this element was low corresponding just to a 0.39%.

Hydroxyls surface densities were evaluated by TG-DTG losses in the temperature range of 180°C–300°C. The analysis revealed that the hydroxyls groups on the surface of the TiO₂ increased with the deposition of Pt. The TG-DTG results (Table 1) also showed that remaining sulphur content on TiO₂ decreased with the addition of platinum, probably due to the synthesis procedure of the Pt/TiO₂ catalyst.

The samples were studied by SEM and TEM to obtain information about Pt particle size and dispersion. A selected SEM micrograph for Pt/TiO₂ catalyst is presented in Figure 6. As it can be clearly observed, platinum particles are quite heterogeneously distributed over the oxide surface with a poor dispersion, and the metal deposits present different sizes. TEM was used to estimate the Pt particle size distribution. One selected micrograph is shown in Figure 7 together with a representation of the metal particle size distribution estimated by counting and measuring particles in a high number of micrographs taken on different areas of the sample. As we can see, Pt particles present a heterogeneous distribution, with the highest number of particles (ca. 35%) being in the range of particle size of 5–6 nm.

XPS studies for TiO₂ and Pt/TiO₂ catalyst were also carried out, and a summary of the obtained results is shown in Table 2. For the platinized sample, it was especially useful to analyze the Pt 4f core level (4f_{7/2} and 4f_{5/2}) (Figure 8).

The region corresponding to Pt peaks may be deconvoluted into two components: one corresponding to Pt⁰ at binding energy of 74.5 eV and an other assigned to a partially oxidised Pt^(δ+) at binding energy of 71.1 eV [41]. In this way, it is possible to make an estimation of the fraction of Pt in the metallic state (Pt⁰) and in the oxidized state (Pt⁽²⁺⁾/Pt⁽⁴⁺⁾). The deconvolution of the peaks as achieved by using the program UNIFIT 2009 [42] and the results are presented in Table 2 and in Figure 8. As it can be seen, the major part of platinum (ca. 70%) is present on the sample as metallic platinum (Pt⁰), while about the 30% of the metal was not totally reduced, and it was still present as oxidized forms (Pt^(δ+)). The oxidation state of Pt particles on the TiO₂ is one of the most important parameters influencing the improvement of the photocatalytic activity of TiO₂ according to many previous reported results [43, 44], being Pt⁰ the state of the metal that appears to provide the highest enhancement of activity.

Regarding the analysis of the O 1s region, a peak located at a binding energy of 529.8 ± 0.2 eV was registered in both samples, corresponding to lattice oxygen in TiO₂, with a broad shoulder at higher binding energies ascribed to surface hydroxyl groups. This later shoulder was more pronounced for the Pt/TiO₂ sample, indicating a higher degree of hydroxylation, in agreement with TG-DTG results. On the other hand, the XPS Ti 2p core level spectra were similar for TiO₂ and Pt/TiO₂ without significant changes in the binding energy of the peaks (458.5 ± 0.1 eV), corresponding to Ti⁴⁺ as the main component.

From XPS data, O/Ti ratios were calculated for sulphated TiO₂ and Pt/TiO₂ samples. For the pure sulphated TiO₂, O/Ti value is 1.70, lower than the stoichiometric value (O/Ti = 2), indicating the presence of oxygen vacancies on the surface of this oxide. It has been reported that sulphated TiO₂ presents a lower O/Ti ratio than nonsulphated TiO₂, which indicates that the amount of oxygen vacancies is higher in the former samples [38]. For Pt/TiO₂ the O/Ti ratio is higher (O/Ti = 1.88), suggesting that the oxygen vacancies are partially annihilated during the photodeposition process.

3.2. Photocatalytic Tests. The evaluation of the photocatalytic activity was carried out by following the reaction of ethanol oxidative dehydrogenation in gas phase. All the photocatalytic tests started feeding the reaction gaseous mixture to the reactor in the dark, until the outlet ethanol concentration reached the equilibrium value, taken as initial value. Therefore, UVA-LEDs were switched on after the establishment of the dark adsorption equilibrium of ethanol on the catalyst surface. No reaction products were observed during or after the ethanol dark adsorption at 60°C, indicating that no selective ethanol oxidation occurs by thermal catalysis in the used operating conditions [17].

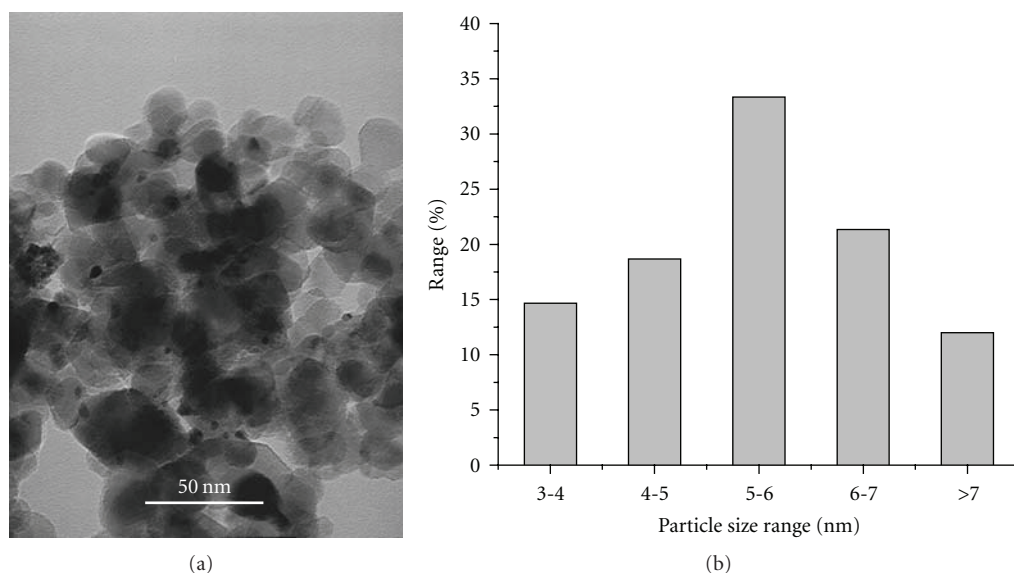


FIGURE 7: Selected transmission electron micrograph and distribution of platinum particle sizes of Pt/TiO₂ photocatalyst.

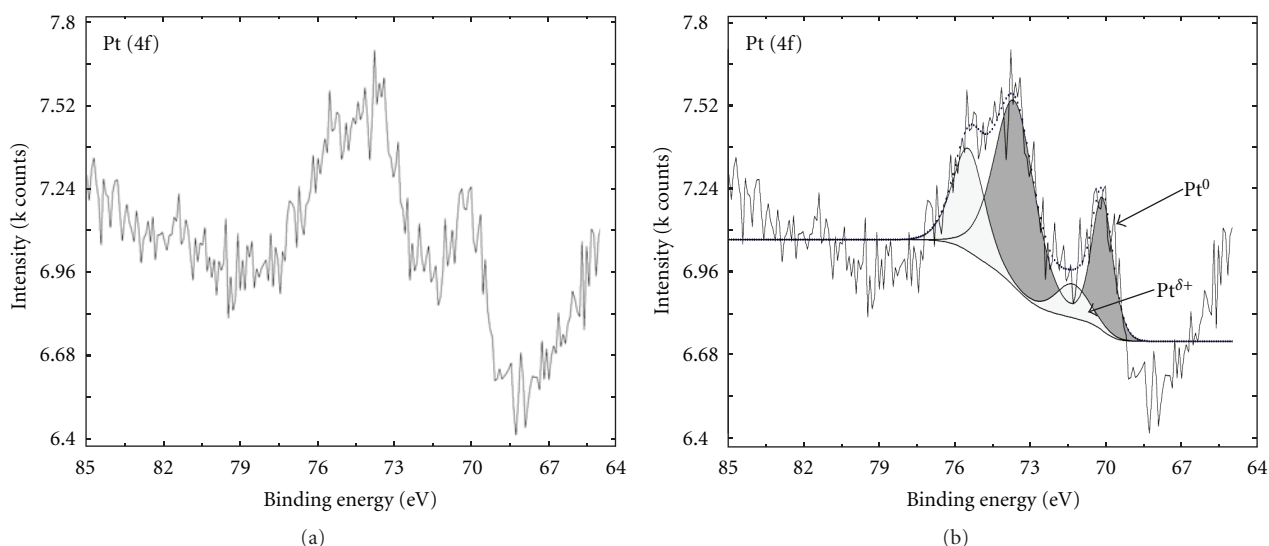


FIGURE 8: XPS Pt 4f core level for Pt/TiO₂ photocatalyst.

The photocatalytic activity of the pure (TiO₂) and platinumized oxide (Pt/TiO₂) in the presence and absence of blue phosphors was evaluated for the reaction of ethanol dehydrogenation at a concentration of 0.2 vol%. Ethanol photocatalytic conversion on Pt/TiO₂ as a function of the ethanol inlet concentration was also investigated. Results are presented in Figure 9. As it can be seen, the photocatalytic activity of TiO₂ is slightly improved by the photodeposition of Pt. Thus, the ethanol conversion increased with the addition of platinum reaching a maximum of about 69% at 0.2 vol% of initial ethanol concentration. At higher ethanol concentration values, conversion progressively decreased going down to 7% for 2 vol% of ethanol. According to MS analysis, acetaldehyde was the main product together with low amounts of CO₂,

ethylene and crotonaldehyde as byproducts which were also detected.

The effect of metal deposition on the photocatalytic activity of TiO₂ has been widely studied [25–30]. Noble metal nanoparticles deposited on the TiO₂ surface are known to act as effective traps for photogenerated electrons due to the formation of a Schottky barrier at the metal-semiconductor contact. These electrons improve the rate of oxygen reduction and inhibit the electron-hole recombination even though the improvement of activity in this work has not been as accused as in other reported literature, being strongly depending on the considered substrate [27–31].

As it is also shown in Figure 9, the addition of blue phosphors notably increased the activity of the Pt/TiO₂ catalyst

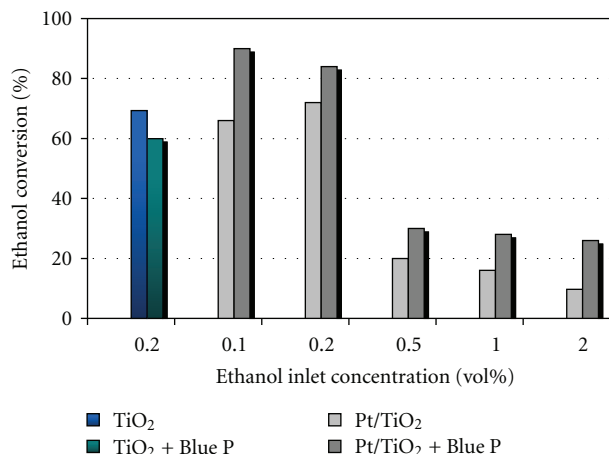


FIGURE 9: Ethanol conversion on Pt/TiO₂ photocatalyst as a function of ethanol inlet concentration.

for all the ethanol concentrations studied. In the same manner then for the tests without phosphors, total ethanol conversion decreased with the increase of ethanol concentration; however, as it has been said, for all ethanol concentrations analyzed, an important improvement of the photocatalytic activity of Pt/TiO₂ catalyst with the addition of phosphors into the fluidized bed can be observed. This is due to the phosphors exploited as light carriers inside the photocatalytic core bed, giving a shorter optical pathlength to the radiation. Moreover, the photoactivity was enhanced, because the suitable phosphors introduced into the system were able to transform 365 nm radiation coming from UV-LEDs into 440 nm emission and able to photoexcited the fraction of photocatalyst in the core reactor volume, otherwise screened by the photocatalyst itself as previously found for V₂O₅/TiO₂ [17].

Blank tests were also carried out under irradiation with the reactor loaded only with phosphors and glass spheres without catalyst showing only negligible ethanol consumption and acetaldehyde production. In this test, the ethanol conversion was less than 2%; therefore, the presence of the specific photocatalyst was necessary for the reaction [17].

In a same way, a blank test with an inlet ethanol concentration of 0.2 vol%, using only sulphated pure TiO₂, phosphors, and glass spheres, was carried out, and we have found an ethanol conversion of 60%. The conversion is lower than that obtained without phosphors, because the phosphors act as screening for UV light decreasing the percentage of TiO₂ effectively irradiated. This result underlines that Pt species are crucial to activate the catalysts at emission wavelength of phosphors.

With an inlet ethanol concentration of 0.2 vol%, the conversion levels for sulphated pure TiO₂, Pt/TiO₂, and Pt/TiO₂ + Blue phosphors corresponded to values of 69%, 72%, and 84%, respectively. At higher initial inlet concentration, the increase in ethanol conversion in the presence of blue phosphors clearly evidenced the photon transfer limitations in the absence of phosphors that are overcome with

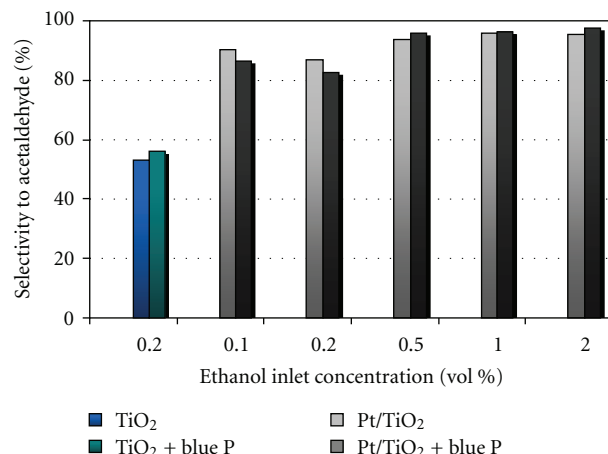


FIGURE 10: Acetaldehyde selectivity as a function of ethanol inlet concentration.

Pt/TiO₂ photocatalyst and able to catch the light emission carried by phosphors.

Selectivity trend for the different systems as a function of ethanol concentration is shown in Figure 10. It can be noticed that addition of Pt to the TiO₂ remarkably increased the selectivity to acetaldehyde at the studied ethanol concentration of 0.2 vol%. On the other hand, the selectivity to acetaldehyde obtained with the Pt/TiO₂ photocatalyst is very similar for the different ethanol concentrations evaluated, and in any case, it is notably higher than the selectivity obtained with the pristine TiO₂.

These results suggest that the reaction mechanism for ethanol conversion follows different pathways when using pure or platinized TiO₂, as it has been already reported by Siemon et al. for different substrates over platinized and non-platinized commercial TiO₂ [31]. A hypothesis on the action of Pt in the reaction mechanism could be related to the already suggested formation of acetaldehydes radicals on TiO₂. In fact, considering that in TiO₂, ethanol is adsorbed as ethoxy specie and the formation of OH radicals under UV irradiation by reaction of hydroxyls with positive holes, the abstraction of hydrogen by the adsorbed ethoxy species results in adsorbed acetaldehyde radicals [29]. Acetaldehyde radical could be transformed into adsorbed acetaldehyde by electron withdrawing by Pt nanoparticles then favouring the desorption of the product.

In the presence of blue phosphors, the main reaction product was also acetaldehyde, and the selectivity to this compound was also much higher than the one obtained with the pure TiO₂. The acetaldehyde selectivity of Pt/TiO₂ catalyst with or without the addition of blue phosphors is very similar, increasing slightly with the ethanol concentration, with values ranging 90%–95%.

4. Conclusions

The ethanol oxidative dehydrogenation in gas phase using sulphated TiO₂ and Pt/TiO₂ as catalysts has been studied.

An efficient photocatalyst, active and selective to acetaldehyde in the ethanol dehydrogenation, can be obtained by modification of TiO_2 by photodeposition of platinum nanoparticles. We can observe that the photocatalytic activity of TiO_2 and selectivity to acetaldehyde can be improved by photodeposition of platinum. In the same way, the effect of the addition of blue phosphors to photocatalytic bed was evaluated. Experimental data evidenced that the presence of phosphors allowed an improving in the photocatalytic activity of Pt/TiO_2 , limited by the photon transfer, because a notable increase of ethanol conversion was observed.

Acknowledgments

This research was financed by the Spanish Ministerio Ciencia e Innovación (Project no. CTQ2008-05961-CO2-01) and Junta de Andalucía (Excellence Project no. P06-FQM-1406). J. J. Murcia thanks CSIC for the concession of a JAE grant and for financing the short stay no. 2011ESTCSIC-6717. The authors would like also to thank Lampugnani Sandblasting HI-TECH for the glass spheres utilized in this work.

References

- [1] M. Musawir, P. N. Davey, G. Kelly, and I. V. Kozhevnikov, "Highly efficient liquid-phase oxidation of primary alcohols to aldehydes with oxygen catalysed by Ru-Co oxide," *Chemical Communications*, vol. 9, no. 12, pp. 1414–1415, 2003.
- [2] D. Ramakrishna and B. R. Bhat, "A catalytic process for the selective oxidation of alcohols by copper (II) complexes," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 14, no. 5, pp. 690–693, 2011.
- [3] S. Velusamy, A. Srinivasan, and T. Punniyamurthy, "Copper(II) catalyzed selective oxidation of primary alcohols to aldehydes with atmospheric oxygen," *Tetrahedron Letters*, vol. 47, no. 6, pp. 923–926, 2006.
- [4] R. A. Sheldon and J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press, New York, NY, USA, 1981.
- [5] M. Hudlicky, *Oxidations in Organic Chemistry*, An American Chemical Society Publication, Washington, DC, USA, 1990.
- [6] U. R. Pillai and E. Sahle-Demessie, "Selective oxidation of alcohols in gas phase using light-activated titanium dioxide," *Journal of Catalysis*, vol. 211, no. 2, pp. 434–444, 2002.
- [7] A. A. Abd El-Raady, N. E. Fouad, M. A. Mohamed, and S. A. Halawy, "Effect of the preparation method of Al-Mg-O catalysts on the selective decomposition of ethanol," *Monatsh für Chemie*, vol. 133, no. 10, pp. 1351–1361, 2002.
- [8] A. Yee, S. J. Morrison, and H. Idriss, "A study of the reactions of ethanol on CeO_2 and Pd/CeO_2 by steady state reactions, temperature programmed desorption, and in situ FT-IR," *Journal of Catalysis*, vol. 186, no. 2, pp. 279–295, 1999.
- [9] W. Zhang, A. Desikan, and S. T. Oyama, "Effect of support in ethanol oxidation on molybdenum oxide," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 39, pp. 14468–14476, 1995.
- [10] S. A. Halawy and M. A. Mohamed, "The effect of different ZnO precursors on the catalytic decomposition of ethanol," *Journal of Molecular Catalysis A*, vol. 98, no. 2, pp. L63–L68, 1995.
- [11] R. Tesser, V. Maradei, M. Di Serio, and E. Santacesaria, "Kinetics of the oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ catalysts prepared by grafting," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 43, no. 7, pp. 1623–1633, 2004.
- [12] E. A. Sales, T. R.O. De Souza, R. C. Santos, and H. M.C. Andrade, " N_2O decomposition coupled with ethanol oxidative dehydrogenation reaction on carbon-supported copper catalysts promoted by palladium and cobalt," *Catalysis Today*, vol. 107–108, pp. 114–119, 2005.
- [13] H. H. Tseng, M. Y. Wey, and C. H. Fu, "Carbon materials as catalyst supports for SO_2 oxidation: catalytic activity of CuO-AC ," *Carbon*, vol. 41, no. 1, pp. 139–149, 2003.
- [14] S. T. Oyama and W. Zhang, "True and spectator intermediates in catalysis: the case of ethanol oxidation on molybdenum oxide as observed by in situ laser Raman spectroscopy," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, no. 30, pp. 7173–7177, 1996.
- [15] H. Nair, J. E. Gatt, J. T. Miller, and C. D. Baertsch, "Mechanistic insights into the formation of acetaldehyde and diethyl ether from ethanol over supported VO_x , MoO_x , and WO_x catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 279, no. 1, pp. 144–154, 2011.
- [16] E. Santacesaria, A. Sorrentino, R. Tesser, M. Di Serio, and A. Ruggiero, "Oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ catalysts obtained by grafting vanadium and titanium alkoxides on silica," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 204–205, pp. 617–627, 2003.
- [17] P. Ciambelli, D. Sannino, V. Palma, V. Vaiano, and R. S. Mazzei, "Intensification of gas-phase photooxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde by using phosphors as light carriers," *Photochemical and Photobiological Sciences*, vol. 10, pp. 414–418, 2011.
- [18] C. Della Pina, E. Falletta, L. Prati, and M. Rossi, "Selective oxidation using gold," *Chemical Society Reviews*, vol. 37, no. 9, pp. 2077–2095, 2008.
- [19] P. Korovchenko, C. Donze, P. Gallezot, and M. Besson, "Oxidation of primary alcohols with air on carbon-supported platinum catalysts for the synthesis of aldehydes or acids," *Catalysis Today*, vol. 121, no. 1–2, pp. 13–21, 2007.
- [20] C. H. Christensen, B. Jørgensen, J. Rass-Hansen et al., "Formation of acetic acid by aqueous-phase oxidation of ethanol with air in the presence of a heterogeneous gold catalyst," *Angewandte Chemie—International Edition*, vol. 45, no. 28, pp. 4648–4651, 2006.
- [21] A. Haarstrick, O. M. Kut, and E. Heinzle, " TiO_2 -assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor," *Environmental Science and Technology*, vol. 30, no. 3, pp. 817–824, 1996.
- [22] A. Sirisuk, C. G. Hill Jr., and M. A. Anderson, "Photocatalytic degradation of ethylene over thin films of titania supported on glass rings," *Catalysis Today*, vol. 54, no. 1, pp. 159–164, 1999.
- [23] D. M. Blake, *Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air Update Number 2 to October 1996*, NREL/TP-430-22197, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colo, USA, 1996.
- [24] J. M. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz et al., "Environmental green chemistry as defined by photocatalysis," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 146, no. 3, pp. 624–629, 2007.
- [25] F. Denny, J. Scott, K. Chiang, W. Y. Teoh, and R. Amal, "Insight towards the role of platinum in the photocatalytic mineralisation of organic compounds," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 263, no. 1–2, pp. 93–102, 2007.
- [26] M. C. Hidalgo, M. Maicu, J. A. Navío, and G. Colón, "Study of the synergic effect of sulphate pre-treatment and platinisation on the highly improved photocatalytic activity of TiO_2 ," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 81, no. 1–2, pp. 49–55, 2008.

- [27] K. Chiang, T. M. Lim, C. C. Lee, and L. Tsen, "Photocatalytic degradation and mineralization of bisphenol A by TiO₂ and platinized TiO₂," *Applied Catalysis A: General*, vol. 261, no. 2, pp. 225–237, 2004.
- [28] M. Lindner, J. Theurich, and D. W. Bahnemann, "Photocatalytic degradation of organic compounds: accelerating the process efficiency," *Water Science and Technology*, vol. 35, no. 4, pp. 79–86, 1997.
- [29] J. C. Crittenden, J. Liu, D. W. Hand, and D. L. Perram, "Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water," *Water Research*, vol. 31, no. 3, pp. 429–438, 1997.
- [30] H. M. Coleman, K. Chiang, and R. Amal, "Effects of Ag and Pt on photocatalytic degradation of endocrine disrupting chemicals in water," *Chemical Engineering Journal*, vol. 113, no. 1, pp. 65–72, 2005.
- [31] U. Siemon, D. Bahnemann, J. J. Testa, D. Rodríguez, M. I. Litter, and N. Bruno, "Heterogeneous photocatalytic reactions comparing TiO₂ and Pt/TiO₂," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 148, no. 1-3, pp. 247–255, 2002.
- [32] J. Chen, D. F. Ollis, W. H. Rulkens, and H. Bruning, "Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part (I): photocatalytic activity and pH influence," *Water Research*, vol. 33, no. 3, pp. 661–668, 1999.
- [33] J. Chen, D. F. Ollis, W. H. Rulkens, and H. Bruning, "Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part (II): photocatalytic mechanisms," *Water Research*, vol. 33, no. 3, pp. 669–676, 1999.
- [34] A. V. Vorontsov and V. P. Dubovitskaya, "Selectivity of photocatalytic oxidation of gaseous ethanol over pure and modified TiO₂," *Journal of Catalysis*, vol. 221, no. 1, pp. 102–109, 2004.
- [35] P. Ciambelli, D. Sannino, V. Palma, V. Vaiano, and R. S. Mazzei, "A step forwards in ethanol selective photo-oxidation," *Photochemical and Photobiological Sciences*, vol. 8, no. 5, pp. 699–704, 2009.
- [36] V. Vaiano, *Heterogeneous photocatalytic selective oxidation of cyclohexane*, Ph.D. thesis, University of Salerno, Salerno, Italy, 2006.
- [37] V. Palma, D. Sannino, V. Vaiano, and P. Ciambelli, "Fluidized-bed reactor for the intensification of gas-phase photocatalytic oxidative dehydrogenation of cyclohexane," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 49, no. 21, pp. 10279–10286, 2010.
- [38] G. Colón, M. C. Hidalgo, and J. A. Navío, "Photocatalytic behaviour of sulphated TiO₂ for phenol degradation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 45, no. 1, pp. 39–50, 2003.
- [39] K. Okazaki, Y. Morikawa, S. Tanaka, K. Tanaka, and M. Kohyama, "Effects of stoichiometry on electronic states of Au and Pt supported on TiO₂(110)," *Journal of Materials Science*, vol. 40, no. 12, pp. 3075–3080, 2005.
- [40] M. C. Hidalgo, J. J. Murcia, J. A. Navío, and G. Colón, "Photodeposition of gold on titanium dioxide for photocatalytic phenol oxidation," *Applied Catalysis A: General*, vol. 397, no. 1-2, pp. 112–120, 2011.
- [41] C. D. Wagner, A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J. W. Allison, C. J. Powell, and J. R. Rumble Jr., "NIST X-ray photoelectron spectroscopy database," <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [42] University of Leipzig, Leipzig, Germany, <http://www.zv.uni-leipzig.de/>.
- [43] J. Lee and W. Choi, "Photocatalytic reactivity of surface platinized TiO₂: substrate specificity and the effect of Pt oxidation state," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 15, pp. 7399–7406, 2005.
- [44] B. Llano, G. Restrepo, J. M. Marín, J. A. Navío, and M. C. Hidalgo, "Characterisation and photocatalytic properties of titania-silica mixed oxides doped with Ag and Pt," *Applied Catalysis A: General*, vol. 387, no. 1-2, pp. 135–140, 2010.

CAPÍTULO 8

FOTO-OXIDACIÓN PARCIAL DE ETANOL SOBRE SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS Au-TiO₂.

8.1 RESUMEN GENERAL DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados de la foto-oxidación parcial de etanol sobre catalizadores Au-TiO₂ preparados con 0.5, 1 y 2 wt.% de contenido nominal de oro, 15 y 120 min de tiempo de fotodeposición y una intensidad de luz de 140 W/m². Como material de referencia se usó un catalizador 1 wt.% Au-TiO₂ comercial AUROLite™ proporcionado por la empresa Strem Chemicals (SC). Los ensayos fotocatalíticos se llevaron a cabo en fase gas usando un reactor de lecho fluidizado y una temperatura de 60 °C.

Similar a lo observado en los catalizadores Pt-TiO₂, durante la foto-oxidación de etanol sobre sistemas Au-TiO₂, el principal producto de reacción fue el acetaldehído, se detectaron también bajas cantidades de CO₂, etileno y crotonaldehído.

En la Figura 8.1 se representan los valores de conversión obtenidos con cada catalizador analizado. Se observa que la conversión de etanol sobre el catalizador SC es menor que la obtenida sobre el TiO₂ sin metalizar y sobre los catalizadores Pt-TiO₂. La menor fotoactividad del catalizador comercial puede ser atribuida, en cierta medida, a la presencia de la fase rutilo en este material.

Se encontró que es posible aumentar notablemente la fotoactividad del TiO₂ por fotodeposición de 0.5 wt.% de contenido nominal de oro y usando un tiempo total de irradiación de 120 min. El incremento en el contenido de oro, produce una disminución de la conversión de etanol.

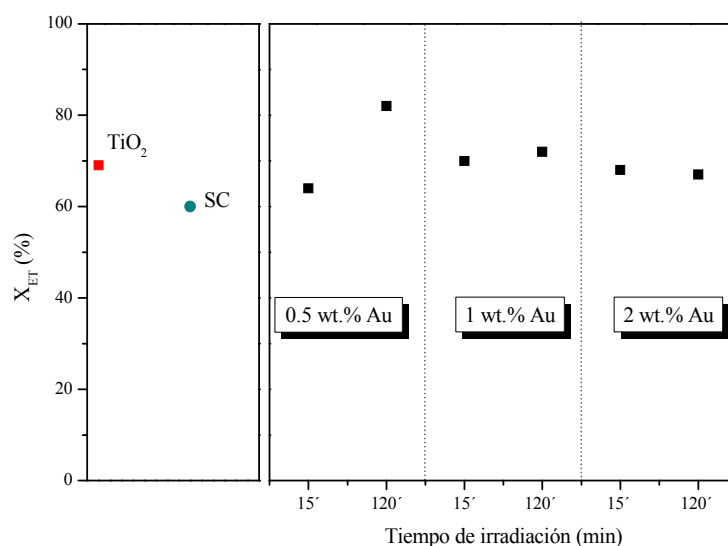


Figura 8.1. Conversión de etanol sobre catalizadores TiO₂ y Au-TiO₂ preparados con contenidos de Au de 0.5, 1 y 2 wt.% y tiempos de irradiación de 15 y 120 min. SC = Catalizador 1wt.% Au-TiO₂ (AUROLiteTM, Strem Chemicals).

El rendimiento de acetaldehído (Y_{AC}) obtenido sobre los catalizadores analizados aumenta con el tiempo de irradiación (Figura 8.2). Los catalizadores Au-TiO₂ preparados con 120 min de tiempo de irradiación permiten alcanzar rendimientos en la producción de acetaldehído muy superiores a los obtenidos sobre el TiO₂ sin metalizar y sobre el catalizador comercial SC.

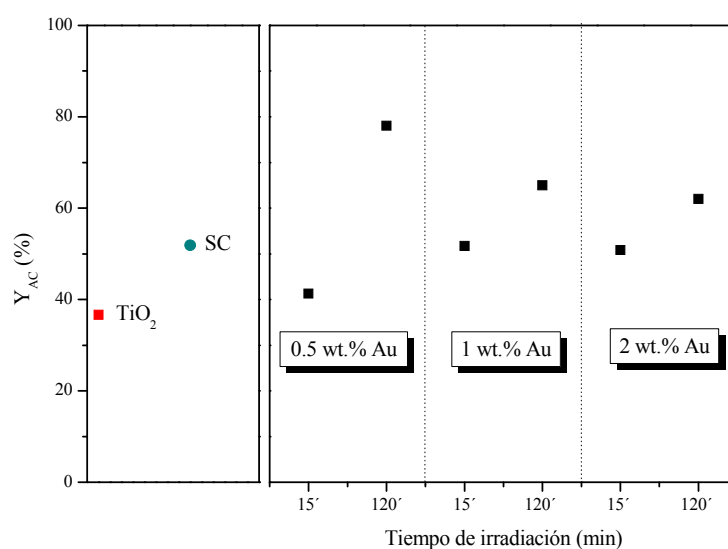


Figura 8.2. Rendimiento de acetaldehído en la foto-oxidación de etanol sobre catalizadores Au-TiO₂ preparados con contenidos de Au de 0.5, 1 y 2 wt.% y tiempos de irradiación de 15 y 120 min. *SC = Catalizador 1wt.% Au-TiO₂ (AUROLiteTM, Strem Chemicals).

Según los resultados obtenidos en el presente estudio, se podría decir que durante la foto-oxidación del etanol sobre los catalizadores Au-TiO₂, las partículas de oro pueden actuar de manera comparable al platino, siguiendo el mecanismo de reacción que explicado en el Capítulo 6; así, las partículas metálicas extraen electrones de los radicales acetaldehído, transformándolos en acetaldehído adsorbido; favoreciendo su desorción y promoviendo la selectividad hacia este producto.

8.2 CONCLUSIONES

En la reacción de foto-oxidación de etanol sobre sistemas catalíticos Au-TiO₂, la actividad y la selectividad dependen en gran medida de las propiedades de estos materiales como tamaño de partícula, contenido de oro y distribución de las partículas de metal sobre la superficie del TiO₂.

La fotodeposición de 0.5 wt.% de contenido nominal de oro con 120 min de tiempo de irradiación, constituye un método efectivo para la preparación de catalizadores Au-TiO₂ con propiedades fotocatalíticas mejoradas lo que los hace viables para su aplicación en la foto-oxidación de etanol. Los valores de conversión de etanol y selectividad hacia acetaldehído alcanzados sobre el catalizador así preparado fueron considerablemente superiores a los obtenidos sobre el TiO₂ sin metalizar y sobre el catalizador Au-TiO₂ comercial usados como referencia.

El aumento en el contenido de oro por encima de 0.5 wt.% produce una disminución en la conversión de etanol y en el rendimiento hacia acetaldehído. En los fotocatalizadores preparados con contenidos de 1 y 2 wt.% de metal, se observó que los depósitos de oro presentan tamaños por encima de 80 nm; como consecuencia se podría producir cierta obstrucción de los sitios de reacción del TiO₂, además debido a su gran tamaño, los depósitos de oro pueden actuar como centros de recombinación, disminuyendo así la foto-actividad del TiO₂.

El análisis detallado de los resultados de este estudio se presenta en la publicación que se adjunta a continuación:

D. Sannino, V. Vaiano, P. Ciambelli, M.C. Hidalgo, J.J. Murcia, J.A. Navío.
“Oxidative Dehydrogenation of Ethanol over Au/TiO₂ Photocatalysts”. ***Journal of Advanced Oxidation Technologies. Vol. 15, No. 2 (2012) 284–293.***

Oxidative Dehydrogenation of Ethanol over Au/TiO₂ Photocatalysts

Diana Sannino^{*,1,2}, Vincenzo Vaiano¹, Paolo Ciambelli^{1,2}, M. Carmen Hidalgo³, Julie J. Murcia³, and J. Antonio Navío³

¹Department of Industrial Engineering, University of Salerno, Via Ponte Don Melillo, 84084 Fisciano, Salerno, Italy

²NANO MATES, Research Centre for Nanomaterials and Nanotechnology at Salerno University, University of Salerno, Via Ponte Don Melillo, 84084 Fisciano, Salerno, Italy

³Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), Consejo Superior de Investigaciones Científicas CSIC - Universidad de Sevilla, Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, Spain

Abstract:

Au/TiO₂ photocatalysts were used in ethanol oxidative dehydrogenation. Catalysts at gold loading ranging between 0.5-2 wt.% were synthesized by photodeposition (using different deposition times: 15 and 120 min) over an own-prepared TiO₂ by sol-gel method. For reference purposes, a commercial 1 wt.% Au/TiO₂ catalyst (AUROLiteTM, Strem Chemicals) was also tested. Photocatalytic reactions were carried out in a gas-solid photocatalytic fluidized bed reactor. Catalytic activity depends strongly both on Au loading and on the material properties, such as particle size and distribution of metal on titania surface. Acetaldehyde was the main reaction product, with ethylene, crotonaldehyde and CO₂ as by-products. An important improvement of TiO₂ photoactivity was achieved for the catalyst with 0.5 wt.% gold prepared with 120 min deposition time. For an ethanol inlet concentration of 0.2 vol% at 60 °C, the maximum conversion and acetaldehyde selectivity were 82% and 95%, respectively. These values are considerably higher than those obtained over pristine TiO₂ and over the commercial catalyst.

Keywords: Au/TiO₂, photocatalysis, oxidative dehydrogenation, ethanol

Introduction

In the last years, the oxidation of alcohols and polyols has been of considerable interest owing to the large array of biological hydroxy-derivatives. In particular selective oxidation can transform alcohols and polyols into the corresponding carbonylic or carboxylic derivatives being both attractive chemicals for organic synthesis (1). Ethanol can be selectively oxidized to acetaldehyde, acetic acid, or ethyl acetate. All of them can be used either as final products or as intermediates in synthetic routes for different compounds of industrial interest (2). Selective partial oxidation of alcohols performed using oxygen in the presence of a catalytic system has been lately considered as an attractive reaction for its low environmental impact, especially if compared to stoichiometric oxidation (1).

Heterogeneous photocatalysis based on titanium dioxide (TiO₂) is an interesting and promising alternative for different industrial processes as green chemistry pathways. In this context, the selective oxidation of ethanol can be attempted by photocatalysis as an alternative to thermal catalysis. TiO₂ has been the most widely studied photocatalyst. In general, TiO₂ has been chosen for being inexpensive, non-toxic and

chemically resistant (3). However, TiO₂ has a high recombination rate for the photogenerated charges during the photocatalytic process resulting in a low photo-efficiency. Metallization of this oxide has been used as a strategy to improve this photocatalytic efficiency, being gold one of the most promising metals for this intention (4-7). The effects of metallization on the properties of titania photocatalysts have been extensively discussed. It is generally accepted that the degree of enhancement of the activity of TiO₂ by metallization seems to depend highly on the substrate to be degraded, the amount of deposited metal and the structural and morphological properties of the original TiO₂ (8-11).

On the other hand, only few studies have been made on the Au/TiO₂ catalysts in the production of fine chemicals from ethanol (9, 12, 13) and still a lot remains to be investigated. In addition the most of these reactions are carried out at high temperatures resulting in low selectivity towards the desired products. For this reason, from an environmental and economic standpoint, the use of a photocatalytic system to carry out selective oxidation of alcohols to aldehydes is particularly attractive because the reactions are often conducted at very low temperature. In the present work the selective partial oxidation of ethanol to acetaldehyde over Au/TiO₂ photocatalysts is described. The photo

*Corresponding author; E-mail address: dsannino@unisa.it

catalytic tests were performed in a gas-solid photocatalytic fluidized bed reactor. The analyzed catalysts were synthesized by photodeposition method over sol-gel prepared TiO₂. The effect of some synthesis parameters such as deposition time and gold loading was studied with particular emphasis. A commercially available catalyst (1 wt.% Au/TiO₂ catalyst AUROLite™ by Strem Chemicals) was used as reference material in the catalytic reaction evaluated.

Experimental

Synthesis Procedure

TiO₂ used as starting material was prepared by the hydrolysis of titanium tetraisopropoxide (Aldrich, 97%) in isopropanol solution (1.6 M) by the slow addition of distilled water (volume ratio isopropanol/water 1:1). Afterward, the generated precipitate was filtered and dried at 110 °C overnight. The powders thus obtained were then sulphated by immersion in 1 M sulphuric acid solution for 1 h and calcinated at 650 °C for 2 h. Sulphate treatment was carried out for two reasons. On one hand, previous results have shown that sulphate pre-treatment stabilizes anatase phase up to high temperatures and protect surface area against sintering (14). On the other hand, at the calcination temperature of 650 °C, the elimination of sulphate groups promotes the creation of high number of oxygen vacancies, which have been reported as preferential sites for Au adsorption (15).

Gold photodeposition was performed over the calcined TiO₂ powder using Gold (III) chloride trihydrate (HAuCl₄, Aldrich 99.9%) as metal precursor. Under an inert atmosphere (N₂), a suspension of TiO₂ in distilled water containing isopropanol (Merck 99.8%) which acts as sacrificial donor was prepared. Then, the appropriate amount of HAuCl₄ to obtain a nominal gold loading of 0.5, 1 or 2% weight total to TiO₂ was added. Final pH of the suspensions was 3. Photodeposition of gold was then performed by illuminating the suspensions for different times (15 and 120 min) with an Osram Ultra-Vitalux lamp (300W) with a sun-like radiation spectrum and a main emission line in the UVA range at 365 nm. Light intensity on the TiO₂ surface was 140 W/m². After photodeposition, the powders were recovered by filtration and dried at 110 °C overnight.

The main characteristics of the commercial Au/TiO₂ catalyst used as reference (AUROLite™, provided by Strem Chemicals) are as follows: Au 1 wt.% ±0.1%; TiO₂ 98% (anatase-rutile mixture); BET surface area: 40-50 m²/g and average gold crystallite size 2-3 nm (16). Hereon, this catalyst is denoted as 1% SC.

Characterization Techniques

Laser Raman spectra of the catalysts were obtained at room temperature with a Dispersive MicroRaman (Invia, Renishaw), equipped with 785 nm diode-laser, in the range 100-2500 cm⁻¹ Raman shift.

Crystalline phase composition and degree of crystallinity of the samples were estimated by X-ray diffraction (XRD). XRD patterns were obtained on a Siemens D-501 diffractometer with Ni filter and graphite monochromator using Cu Kα radiation. Crystallite sizes were calculated from the line broadening of the main X-ray diffraction peaks by using the Scherrer equation. Peaks were fitted by using a Voigt function.

Specific surface area (S_{BET}) of all samples was obtained by N₂ adsorption measurement with a Costech Sorptometer 1040 after pretreatment at 150 °C for 30 min in He flow.

Chemical composition and total gold content of the samples were determined by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) in a Panalytical Axios sequential spectrophotometer equipped with a rhodium tube as the source of radiation. XRF measurements were performed onto pressed pellets (sample included in 10 wt.% of wax).

Thermogravimetric analysis (TG-DTG) of the samples was carried out in air flow with a thermobalance (SDT Q600, TA Instruments), at heating rate of 10 °C/min. From TG-DTG data in the range 150-400 °C, the number of OH groups by meter square (nOH/m²) for each sample was calculated, as follows:

$$nH_2O = [(TG_{wt. \%}) * (0.0012g) / 100] / 18$$

$$nOH = 2 * nH_2O$$

$$nOH / m^2 = (nOH) / (S_{BET} * (0.0012g))$$

where: TG wt.% = TG weight loss (%); n = moles; S_{BET} = Specific Surface area for each sample expressed as m²/g and atalyst weight = 1.2 mg.

Gold particle sizes were evaluated by TEM, in a microscope Philips CM 200. Samples were dispersed in ethanol using an ultrasonicator and dropped on a carbon grid.

Light absorption properties of the samples were studied by UV-Vis spectroscopy. The UV-Vis DRS spectra were recorded on a Varian spectrometer model Cary 100 equipped with an integrating sphere and using BaSO₄ as reference. Band-gaps values were calculated from the corresponding Kubelka-Munk functions, F(R_∞), which are proportional to the absorption of radiation by plotting (F(R_∞·hv)² against hv.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies were carried out on a Leybold-Heraeus LHS-10 spectrometer, working with constant pass energy of 50

eV. The spectrometer main chamber, working at a pressure $< 2 \times 10^{-9}$ Torr, is equipped with an EA-200 MCD hemispherical electron analyzer with a dual X-ray source working with Al K α ($h\nu = 1486.6$ eV) at 120 W and 30 mA. C 1s signal (284.6 eV) was used as internal energy reference in all the experiments. Samples were outgassed in the prechamber of the instrument at 150 °C up to a pressure $< 2 \times 10^{-8}$ Torr to remove chemisorbed water.

Photocatalytic Tests

Photocatalytic tests were carried out with a total gas flow rate of 30 L/h (STP), at ethanol concentration of 0.2 vol.% in helium flow with oxygen/ethanol ratio of 2. Temperature and pressure reaction were 60 °C and 1 atm, respectively. Oxygen and helium were fed from cylinders, while ethanol was added to the feed by saturation of a suitable He flow in a temperature controlled saturator. The gas flow rate was measured and regulated by mass flow controllers (Brooks Instrument).

The fluidized bed reactor used in this work was designed for working with a gas flow rate in the range 20-70 L/h (STP) with a Sauter average diameter in the particles size range 50-100 μm , assuring optimal fluidization (17, 18). It was a two dimensional reactor with 40 mm x 6 mm cross section, 230 mm height pyrex-glass walls, and a bronze filter (mean pores size 5 μm) to provide a uniform distribution of the fed gas. In order to decrease the amount of transported particles, an expanding section (50 mm x 50 mm cross-section at the top) and a cyclone specifically designed (19) are located on the top and at the outlet of the reactor, respectively. The reactor was illuminated by two UVA-LEDs modules (80 x 50 mm) positioned in front of the reactor pyrex windows (light intensity: 90 mW/cm²). Each module consisted of 40 UV-LEDs emitting at 365 nm (provided by Nichia Corporation). With these illumination conditions, the light pathlength in the photoreactor was about 2 mm. The catalytic bed was composed by 1.2 g of catalyst physically diluted with 20 g of glass spheres (grain size: 70-110 μm) (Lampugnani Sandblasting HI-TECH) to improve the fluidization properties of TiO₂ based catalysts.

Concentrations of inlet reactants and outlet products were measured by an on-line mass detector (MS) (Quantra Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer, Siemens) and a continuous CO-CO₂ NDIR analyzer (Uras 10, Hartmann & Braun).

Preliminary tests were carried out to check the amount of solid particles elutriated from the reactor by fluidizing the powders for several hours. Elutriation was negligible, confirmed also by the stability of

catalytic activity during irradiation time in the photocatalytic tests.

Results and Discussion

The partial oxidation of ethanol to acetaldehyde on Au/TiO₂ photocatalysts, synthesized by photodeposition method on sol-gel prepared TiO₂ was studied. The photoactivity of these materials and their selectivity as a function of the deposition time and gold loading (0.5-2 wt.%) were evaluated. Recently, some of us reported the development of these Au/TiO₂ catalysts, modifying different experimental parameters in order to obtain optimized photocatalytic properties for phenol total oxidation. A wide characterization of the synthesized catalysts was carried out in order to find a correlation between the physical properties and the photocatalytic behavior of these materials and these results are collected in a recent article (11). In the following section new characterization results are described and a brief summary of the already reported results is shown due to the importance of the materials properties on their catalytic behavior for the reaction studied here, the oxidative dehydrogenation of ethanol.

Characterization of the Catalysts

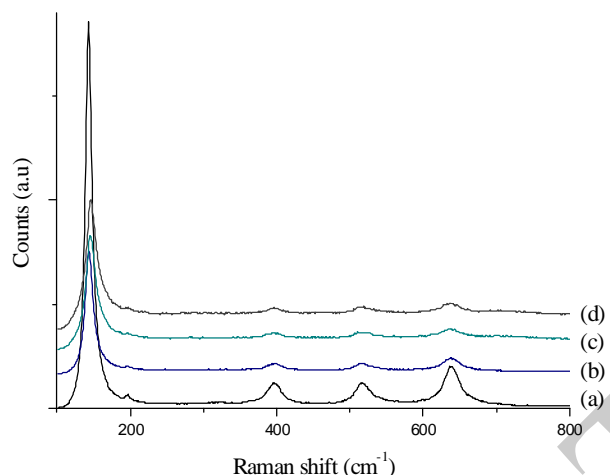
Figure 1 depicts the Raman spectra of Au/TiO₂ catalysts synthesized with 120 min deposition time. The spectra of the catalysts prepared with 15 min deposition time are not shown for the sake of brevity, however all of them present similar characteristics to the ones obtained for samples prepared at 120 min. From the results obtained by Raman and XRD (Figure 2), it was possible to identify anatase as the only crystalline phase present in all samples. The stabilization of the anatase phase due to the sulphate pretreatment of TiO₂ (calcined at 650 °C) can be noticed, because no peaks ascribable to rutile phase can be observed for any of the synthesized samples even after calcination at the high temperature of 650 °C. This treatment permits to preserve the anatase form which is considered the most active phase in photocatalysis. In Figure 2, a small peak corresponding to the (200) plane of metallic gold can be clearly observed for the samples with higher gold content.

It is worth to mention that the commercial catalyst 1% SC showed diffraction peaks corresponding to rutile phase. The ratio of crystalline phases was estimated from the intensities of the diffraction peaks, using the formulas proposed by Zhang, *et al.* (22). The phase composition corresponds to 78% and 22% for anatase and rutile, respectively.

A summary of characterization results of Au/TiO₂ photocatalysts are presented in Table 1. As it can be

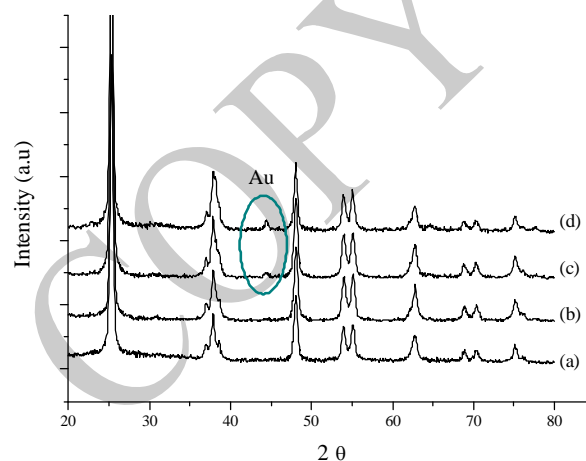
Table 1. Characterization Results of Au/TiO₂ photocatalysts.

Catalysts	Nominal Content Au (wt.%)	Deposition time (min)	Anatase Crystallite size (nm)	S _{BET} (m ² /g)	wt.% Au (XRF)	SO ₃ content (%)	E _g (eV)	nOH/m ²
TiO ₂	0	0	20	58	0	0.48	3.2	8.8E-6
		15	21	54.0	0.36	0.32	3.2	2.0E-5
Au/TiO ₂	0.5	120	20	53.7	0.45	0.36	3.2	2.5E-5
		15	19	52.2	1.03	0.33	3.3	1.6E-5
	1	120	20	52.8	0.82	0.29	3.3	2.1E-5
		15	20	53.5	1.55	0.41	3.3	1.8E-5
	2	120	20	53.4	1.56	0.29	3.3	2.2E-5

**Figure 1.** Raman spectra of TiO₂ and Au/TiO₂ photocatalysts synthesized with 120min deposition time and different gold loadings: (a) Sulphated TiO₂; (b) Au 0.5 wt.%; (c) Au 1 wt.% and (d) Au 2 wt.%.

observed the photodeposition of gold did not induce any significant change in the anatase crystallite size of TiO₂ (20±1 nm). The specific surface area (S_{BET}) for pure TiO₂ is 58 m²/g, however a little decrease in this value was produced by the process of gold photo-deposition. On the other hand, among the metallized samples S_{BET} values are very similar, indicating that this parameter was not altered by deposition time or gold content.

XRF values for the different samples are shown in Table 1. As it can be seen, the total amount of Au in the samples is close to the nominal content and no important changes with the deposition time can be observed. This indicates a high yield for the photo-deposition process under these experimental conditions with the deposition of all the metal in the first 15 min (11). XRF analysis also allowed the determination of the presence of impurities in the samples; such as chlorine from the gold precursor (HAuCl₄) or sulphur coming from the sulphate pre-treatment. The amount of Cl⁻ was very low, with values below 0.02%. As it can be seen in Table 1, sulphur content in the TiO₂

**Figure 2.** XRD patterns for sulphated TiO₂ and Au/TiO₂ photocatalysts synthesized with 120 min deposition time and different gold loadings. (a). TiO₂; (b). 0,5 wt.%; (c). 1 wt.% and (d). 2 wt.%.

decreased with the addition of gold, from ca. 0.5% to around 0.3%, after the photodeposition procedure.

Hydroxyls surface densities were evaluated by TG-DTG losses in the temperature range of 180-300 °C and the corresponding values are given in Table 1. These analyses revealed that the amount of OH groups on the surface of the TiO₂ decreased considerably with the addition of gold. However, the hydroxyls groups increased with the deposition time for all Au/TiO₂ catalysts.

TEM studies were used to obtain information about Au particle size and dispersion. The images showed that gold particles are heterogeneously distributed over the TiO₂ surface and the metal deposits present different sizes depending on the sample considered. Figure 3 shows selected TEM images of Au/TiO₂ samples prepared with 0.5 and 1 wt.% at 15 min and 120 min of deposition time.

Counting gold particles in a high number of TEM micrographs for each sample permitted making an estimation of the metal particle size distribution. The corresponding histograms are depicted in Figure 4. As

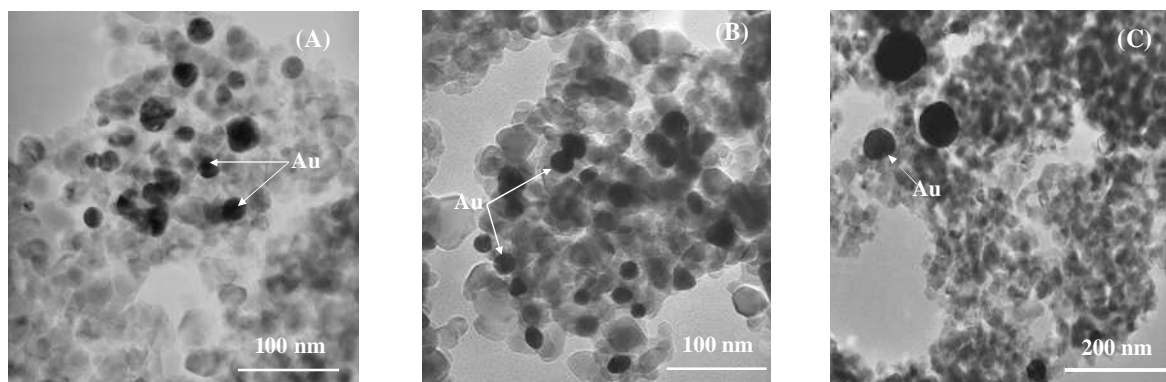


Figure 3. TEM images of Au/TiO₂ photocatalysts. (A) and (B) 0.5 wt.% with 15 min and 120 min deposition time respectively. (C) 1 wt.% with 120 min deposition time.

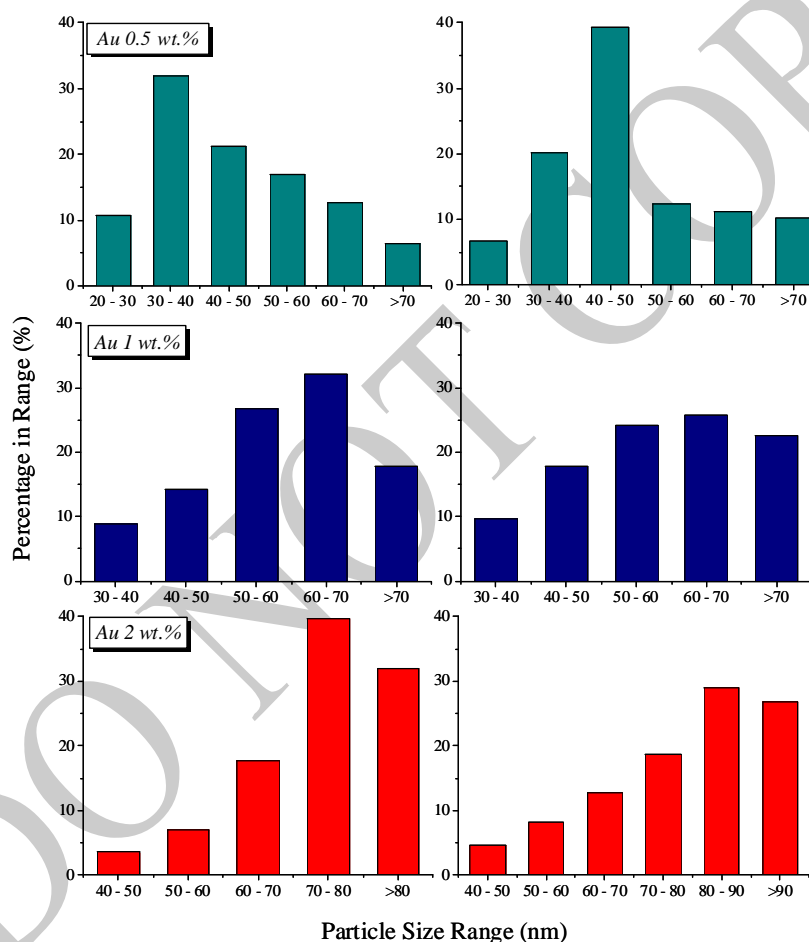


Figure 4. Distribution of gold particle sizes in Au/TiO₂ photocatalysts prepared with the indicated gold loadings (0.5-2 wt.%) and different deposition times: 15 min (left) and 120min (right).

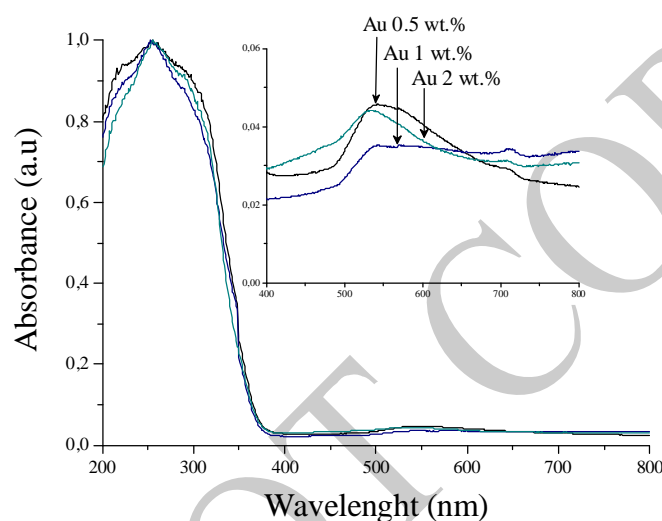
it can be observed, gold particles present a heterogeneous distribution of sizes with in average very large particles for all samples. However, average particle size increased importantly with the nominal gold content on the samples, being the majority of them in the range of 30-50 nm for 0.5 wt.% gold and increasing to 60-70 nm and >80 nm for higher gold loadings, 1 and 2 wt.% respectively.

Light absorption properties of the samples were studied by recording their UV-Vis DRS spectra (Figure 5). In all the spectra the characteristic sharp absorption threshold of TiO₂ around 350 nm could be noticed. For the metalized samples, the surface plasmon absorption (SPA) centred at 550 nm, characteristic of nanocrystalline gold particles, was also recorded (23-26). As it can be observed in Figure 5, the bandwidth of

Table 2. Summary of XPS results and Au⁰/Au^{δ+} fractions for Au/TiO₂ photocatalysts.

Catalysts	Nominal Content Au (wt.%)	Deposition time (min)	BE (eV)		Au ⁰ (%)	Au ^{δ+} (%)
			Ti 2p _{3/2}	O 1s		
TiO ₂	0	0	458.5	529.8	-	-
	0.5	15	459.6	530.8	n.d	n.d
		120	458.8	530.1	n.d	n.d
Au/TiO ₂	1	15	458.5	529.8	73	27
		120	458.5	529.9	74	26
	2	15	458.6	530.0	80	20
		120	458.5	529.8	80	20

*n.d = No determined.

**Figure 5.** UV-Vis DRS spectra for Au/TiO₂ photocatalysts, deposition time 120 min, with the indicated gold loadings.

the SPA grows upon increasing the mean particle size of gold deposits, thus, the SPA bandwidth is wider for catalysts obtained with high Au loading (i.e. 1 and 2 wt.%). These catalysts exhibit higher particle size as discussed above. The obtained results are in agreement with our previous study (11).

Also, from UV-Vis DRS analyses, Band gap energies were calculated by plotting $[F(R_{\infty}) \cdot h\nu]^2$ vs $h\nu$ obtaining values between 3.2 and 3.3 eV. Therefore, no influence of the gold loading or deposition time could be observed on the band gaps values (Table 1).

XPS studies were also carried out and the obtained results are summarized in Table 2. The Ti 2p_{3/2} core level spectra were similar for all studied samples with peaks centred at 458.6 ± 0.2 eV, corresponding to Ti⁴⁺ in the TiO₂ network. In the region of O 1s two signals were detected for all samples. The binding energies of these signals, located at 529.9 and 530.0 ± 0.1 eV correspond to O²⁻ of the TiO₂ lattice and surface OH respectively.

The oxidation state of gold on the TiO₂ surface is a relevant parameter to be evaluated for the prepared

photocatalysts. As suggested by (27), gold should be in its metallic form in order to realize a Schottky junction with the TiO₂ which will allow a better separation of photogenerated charges and consequently increase the photocatalytic activity. The analysis of the Au 4f XPS region can provide an estimation of the fraction of Au in the metallic state and in the oxidized state (Au⁺/Au³⁺). Gold is characterized by a doublet of two spin orbit components corresponding to Au 4f_{7/2} and Au 4f_{5/2} with a separation of about 3.7 eV. The doublet corresponding to metallic gold (Au⁰) is located at 84.0 eV (Au 4f_{7/2}) and 87.5 eV (Au 4f_{5/2}), while oxidized gold doublets appears at higher binding energies. Thus, the deconvolution of these peaks by using the program UNIFIT 2009 (28) allowed us an estimation of the fraction of metallic gold (Au⁰) on the different samples (Table 2). As it can be seen, the reduction of gold was incomplete for all samples, remaining always a certain amount of the metal in its oxidized state (Au⁺/Au³⁺). Even though the majority of the gold was Au⁰, ca. 75% for the sample with 1 wt.% and 80% for the sample with 2 wt.% and these percentages did not appreciably change with the deposition time. Due to

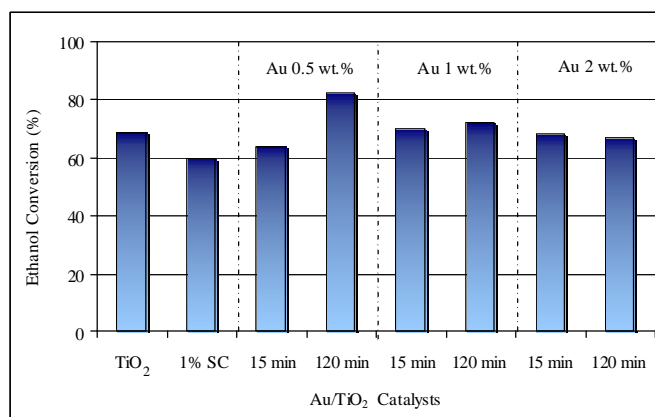


Figure 6. Ethanol conversion on Au/TiO₂ photocatalysts synthesized with the indicated gold loadings (0.5-2 wt.%) and deposition times (15-120 min).

*1% SC = 1wt.% Au/TiO₂ catalyst (AUROLite™, Strem Chemicals).

the low content of gold in samples with 0.5 wt.% nominal gold loading, the ratio signal to noise was too low to allow an accurate enough estimation.

Photocatalytic Tests

The reaction of partial oxidation of ethanol to acetaldehyde by photocatalysis was studied using the Au/TiO₂ photocatalysts. The influence of synthesis parameters during the Au photodeposition, such as gold loading and deposition time, on the activity and selectivity of the catalysts was evaluated. As a reference catalyst, the commercial 1 wt.% Au/TiO₂ AUROLite™ provided by Strem Chemicals was used.

Photocatalytic tests were carried out in a gas-solid photocatalytic fluidized bed reactor. Blank tests were performed by feeding the reaction gaseous mixture to the reactor in the dark, until outlet ethanol concentration reached the equilibrium value, taken as initial value. No reaction products were observed during or after the ethanol dark adsorption at 60 °C indicating that no selective ethanol oxidation occurs by thermal catalysis in the used operating conditions. After the establishment of the dark adsorption equilibrium of ethanol on the catalyst surface, the UVA-LEDs were switched on. According to MS analysis, acetaldehyde was the main product in all photocatalytic tests together with low amounts of CO₂, ethylene and crotonaldehyde as by-products which were also detected.

Figure 6 illustrates the ethanol conversion obtained with each one of analyzed catalysts. As it can be observed, the ethanol conversion values were 69% and 60% for pure TiO₂ and commercial catalyst (1% SC), respectively. The lower photoactivity observed in the commercial catalyst could be ascribed to the presence of a certain amount of rutile and the specific surface area slightly lower than for the pure TiO₂, among other factors. At this point, it is important to note that anatase

and rutile phases are widely used in photocatalysis, however anatase is found to be more active than rutile (20, 21).

On the other hand, from the results described in Figure 6, it was possible to verify the influence of the presence of gold on the photocatalytic activity of titanium dioxide for the partial oxidation of ethanol reaction. The TiO₂ photoactivity is notably improved by the photodeposition of 0.5 wt.% of Au and 120 min deposition time, reaching a maximum of about 82% of ethanol conversion. Likewise a slight detriment in the conversion level with the increase of gold loading of the catalysts was observed, probably due to the poor distribution of the metal on the oxide surface and to the large gold particle size (>80 nm) observed in the materials with the higher gold loading. The decrease of the conversion level could be an indication of some obstruction of the active sites on TiO₂ surface due to the presence of large gold deposits on the Au/TiO₂ catalysts with gold contents above 1 wt.%.

Moreover, as we can see in Figure 6, there is an evident difference between the ethanol conversion values obtained with the 0.5 wt.% Au/TiO₂ photocatalyst synthesized at 15 min and 120 min deposition time. The combination of a better distribution and lower gold particle size for low gold loading (0.5 wt.%) and a higher amount of effectively deposited gold for longer deposition time (120 min) may be the reasons for the improved photoactivity showed by this sample. Thus, with a deposition time of 120 min it was possible to synthesize an Au/TiO₂ catalyst with a suitable combination between real gold content (0.45%) and particle size, which resulted in an enhanced photoactivity for this material.

Considerations about the deposition of metals onto titanium dioxide to improve its photocatalytic activity could be taken into account to explain the conversion

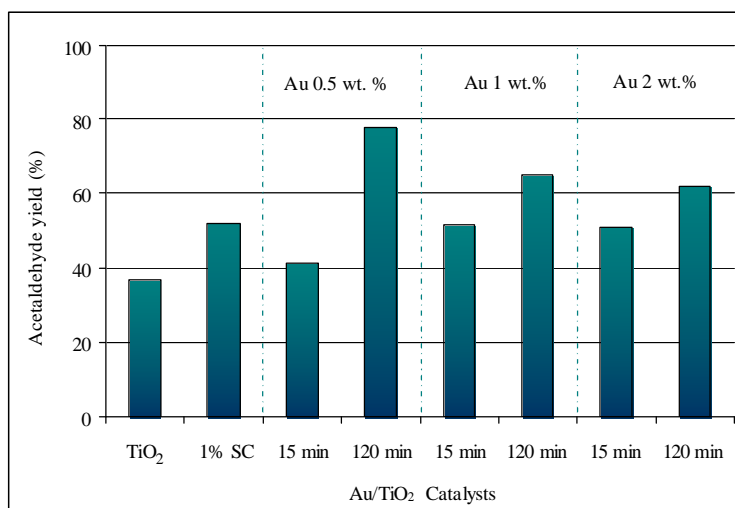


Figure 7. Acetaldehyde yield in the oxidative dehydrogenation of ethanol on Au/TiO₂ photocatalyst, synthesized with the indicated gold loadings (0.5-2 wt.%) and deposition times (15-120 min).

*1% SC = 1wt.% Au/TiO₂ catalyst (AUROLite™, Strem Chemicals).

results discussed above. It is well known that the main problem of the heterogeneous photocatalysis based on TiO₂ is the high rate of the electron-hole pairs recombination. Au has been used to tackle the electron-hole recombination problem. Deposited particle metals act as electron wells preventing the recombination with holes, which can enhance the TiO₂ photoactivity (29-31).

On the other hand, almost no differences in the conversion values were observed for the catalysts synthesized with different deposition times (15 and 120 min) and gold loading between 1 and 2 wt.%. In the photodeposition of high gold loadings on TiO₂, a short deposition time is sufficient to obtain large gold deposits as it could be observed by TEM studies.

A comparison of the acetaldehyde yield for all analyzed samples as a function of gold loading and deposition time is shown in Figure 7. At same nominal gold content, acetaldehyde yield increased by increasing the deposition time. In all cases, this value was higher than the one obtained for the pristine TiO₂ (about 37%) and for catalyst 1% SC (about 52%). In addition, at the same deposition time, a different behavior for the yield was observed when considering 15 min or 120 min. For 15 min acetaldehyde yield increased from 41 to 52% by increasing gold loading, while for 120 min the yield was much higher for low gold content, decreasing from 78% to about 61% when increasing gold content from 0.5 to 2 wt.%.

The highest acetaldehyde yield was 78% obtained for the sample 0.5 wt.% Au prepared with 120 min deposition time, this yield is significantly higher than the one showed by pristine TiO₂. In general, the addition of gold to the TiO₂ increased the yield to

acetaldehyde in particular for the catalysts synthesized with the longer deposition time.

In a similar way to that reported for Pt/TiO₂ in the gas-phase photocatalytic oxidative dehydrogenation of ethanol (32), an hypothesis on the action of Au in the reaction mechanism could be related to the already suggested formation of acetaldehyde radicals on TiO₂ (17, 18). In fact, considering that ethanol is adsorbed on TiO₂ as ethoxy species and the formation of OH radicals under UV irradiation by reaction of hydroxyls with positive holes, the abstraction of hydrogen by the adsorbed ethoxy species results in adsorbed acetaldehyde radicals (33). Acetaldehyde radicals could be transformed into adsorbed acetaldehyde by electron withdrawing by Au nanoparticles, then favouring the desorption of the product.

The results, in terms of ethanol conversion and products selectivity, are summarized in Table 3.

On Au/TiO₂ photocatalyst prepared with 0.5 wt.% of gold loading and 120 min deposition time, selectivity to acetaldehyde was 95% at a 82% conversion, while on TiO₂ it was only 53%, at ethanol conversion of 69%. For a deposition time of 15 min, acetaldehyde selectivity increased by increasing the nominal gold content while it did not change significantly when the Au/TiO₂ photocatalysts were prepared with a deposition time of 120 min.

Crotonaldehyde selectivity showed an opposite trend: about 41% on TiO₂ decreasing to zero on photocatalyst with 0.5 wt.% of gold loading and 120 min deposition time. The deposition of gold on TiO₂ surface decreases crotonaldehyde selectivity. Moreover, with all catalysts both CO₂ and ethylene selectivity never exceeded 0.4 and 5.3% respectively.

Table 3. Summary of photocatalytic activity results for Au/TiO₂ photocatalysts. X=ethanol conversion; S=selectivity.

Catalysts	Nominal Content Au (wt. %)	Deposition time (min)	X (%)	S acetaldehyde (%)	S CO ₂ (%)	S crotonaldehyde (%)	S ethylene (%)
TiO ₂	0	0	69	53	5.3	41.3	0.4
		15	64	64.5	4.2	31	0.3
		120	82	95	4.1	0.6	0.3
Au/TiO ₂	1	15	70	74	5	20.7	0.3
		120	72	91.4	5.2	3.1	0.3
	2	15	68	76.4	5.1	18.2	0.3
		120	67	92	4.7	3	0.3

As previously shown (18), on TiO₂ ethanol is adsorbed as ethoxy specie. Under UV irradiation hydroxyl can react with positive holes giving OH radicals that abstract a hydrogen to the adsorbed ethoxy species to yield adsorbed acetaldehyde radicals. Ethoxy adsorbed species can give also a hydroxyl group and ethylene, which is desorbed. Acetaldehyde radicals may lose an electron and desorb as acetaldehyde, they can form crotonaldehyde by a β -aldolization and dehydration processes. Or they can also be subjected to further oxidation yielding adsorbed acetic acid and then transformed into CO₂ and water. The behavior of crotonaldehyde selectivity reported in Table 3, suggests that in the presence of Au species, TiO₂ sites that are able to transform ethanol to crotonaldehyde are inhibited.

Conclusions

The reaction of photocatalytic ethanol oxidative dehydrogenation was studied. Au/TiO₂ prepared by photodeposition on sol-gel TiO₂ appeared as effective catalysts for this reaction. The activity and selectivity of these materials depended strongly on gold and titania properties, such as particle size, gold loading and distribution of the metal on titania surface. The best photocatalytic behavior was observed in the sample prepared with 0.5 wt.% of gold and 120 min deposition time. Ethanol conversion and selectivity to acetaldehyde were 82% and 95% respectively; values considerably higher than these for the pure TiO₂ and the commercial Au/TiO₂ used as reference.

In a same manner, with the increase of gold loading above 0.5 wt.%, the ethanol conversion and acetaldehyde yield decreased, probably due to the poor distribution of the metal and to the high gold particle size (>80 nm) observed in these catalysts.

Acknowledgments

This research was financed by the Spanish Ministerio Ciencia e Innovación (Project Ref. CTQ-2008-05961-CO2-01). Julie J. Murcia thanks CSIC for the concession of a JAE grant and for financing the

short stay No. 2011ESTCSIC-6717. The authors should thank Lampugnani Sandblasting HI-TECH for the glass spheres used in this work.

References

- (1) Della Pina, C.; Falletta, E.; Prati, L.; Rossi, M. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2077-2095.
- (2) Quaranta, N.E.; Soria, J.; Cortés, V.; Fierro, J.L.G. *J. Catal.* **1997**, *171*, 1-13.
- (3) Saliby, I.E.; Erdei, L.; Shon, H.K.; Kim, J.H. *J. Ind. Eng. Chem.* **2011**, *17*, 358-363.
- (4) Iliev, V.; Tomova, D.; Bilyarska, L.; Tyuliev, G. *J. Mol. Catal. A* **2007**, *263*, 32-38.
- (5) Hidalgo, M.C.; Maicu, M.; Navío, J.A.; Colón, G. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12840-12847.
- (6) Wang, C.Y.; Liu, C.Y.; Zheng, X.; Chen J.; Shen, T. *Colloids Surf. A* **1998**, *131*, 271-280.
- (7) Iwase, A.; Kato, H.; Kudo, A. *Nanosized. Catal. Lett.* **2006**, *108*, 7-10.
- (8) Hidalgo, M.C.; Maicu, M.; Navío, J.A.; Colón, G. *Catal. Today* **2007**, *129*, 43-49.
- (9) Guan, Y.; Hensen, E. *J.M. Appl. Catal. A* **2009**, *361*, 49-56.
- (10) Carabineiro, S.A.C.; Nieuwenhuys, B.E. *Gold Bull.* **2010**, *43*(4), 252-266.
- (11) Hidalgo, M.C.; Murcia, J.J.; Navío, J.A.; Colón, G. *Appl. Catal. A* **2011**, *397*, 112-120.
- (12) Santos, V.P.; Carabineiro, S.A.C.; Tavares, P.B.; Pereira, M.F.R.; Orfao, J.J.M.; Figueiredo, J.L. *Appl. Catal. B* **2010**, *99*, 198-205.
- (13) Gazsi, A.; Koós, A.; Bansagi, T.; Solymosia, F. *Catal. Today* **2011**, *160*, 70-78.
- (14) Colón, G.; Hidalgo, M.C. and Navío, J.A. *Appl. Catal. B* **2003**, *45*, 39-50.
- (15) Okazaki, K.; Morikawa, Y.; Tanaka, S.; Tanaka, K. and Kohyama, M. *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 3075-3080.
- (16) <http://www.strem.com/catalog/v/79-0165/25/>. Strem Chemicals.
- (17) Ciambelli, P.; Sannino, D.; Palma, V.; Vaiano, V.; Mazzei, R.S. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, *10*, 414-418.

- (18) Ciambelli, P.; Sannino, D.; Palma, V.; Vaiano, V. and Mazzei, R.S. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, *8*, 699-704.
- (19) V. Vaiano. "Heterogeneous photocatalytic selective oxidation of cyclohexane", PhD Thesis, University of Salerno - Italy, 2006. Available online on: http://www3.unisa.it/uploads/1270/19._tesi_vincenzo_vaiano.pdf.
- (20) Tsai, S.; Cheng, S. *Catal. Today* **1997**, *33*, 227-237.
- (21) Linsebigler, A.L.; Lu, G.Q. and Yates, J.J.T. *Chem. Rev.* 1995, *95*, 735-758.
- (22) Zhang, X.; Yang, H.; Zhang, F.; Chan, K.Y. *Mat. Lett.* **2007**, *61*(11-12), 2231-2234.
- (23) Gaikwad, A.V.; Verschuren, P.; Eiser, E.; Rothenberg, G. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*(35), 17437-17443.
- (24) Zhao, Q.; Li, M.; Chu, J.; Jiang, T.; Yin, H. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 3773-3778.
- (25) Cardenas, F.; Gomez, S.; Idriss, H.; Keane, M.A. *J. Catal.* **2009**, *268*, 223-234.
- (26) Link, S.; El-Sayed, M.A. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 4212-4217.
- (27) Subramanian, V.; Wolf, E.E.; Kamat, P.V. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4943-4950.
- (28) www.uni-leipzig.de/~unifit. University of Leipzig (Germany).
- (29) Litter, M.I. *Appl. Catal. B.* **1999**, *23*, 89-114.
- (30) Tan, T.T.Y.; Yip, C.K.; Beydoun, D.; Amal, R. *Chem. Eng. J.* **2003**, *95*(1-3) 179-186.
- (31) Coleman, H.M.; Chiang, K.; Amal, R. *Chem. Eng. J.* **2005**, *113*, 65-72.
- (32) Murcia, J.J.; Hidalgo, M.C.; Navío, J.A.; Vaiano, V.; Ciambelli, P.; Sannino, D. *Int. J. Photoenergy* **2012**, Article ID 687262, doi:10.1155/2012/687262.
- (33) Crittenden, J.C.; Liu, J.; Hand, D.W.; Perram, D.L. *Water Res.* **1997**, *31*(3), 429-438.

Received for review October 10, 2011. Revised manuscript received January 25, 2012. Accepted January 31, 2012.

CAPÍTULO 9

FOTO-OXIDACIÓN DE CICLOHEXANO SOBRE SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS Pt-TiO₂.

9.1 RESUMEN GENERAL DE RESULTADOS

Se evaluó la oxidación fotocatalítica de ciclohexano sobre catalizadores Pt-TiO₂ preparados por fotodeposición, con contenidos de platino de 0.5, 1 y 2 wt.%; una intensidad de luz de 140 W/m² y 120 min de tiempo de irradiación. Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo en fase gas en un reactor de lecho fluidizado, usando una concentración de ciclohexano de 200 ppm y temperaturas de 60 y 100 °C.

La Figura 9.1 muestra la evolución de la conversión de ciclohexano (X_{CH}) sobre los fotocatalizadores analizados en función de la temperatura de reacción. Como se puede observar, la conversión de ciclohexano obtenida sobre el TiO₂ fue de cerca del 100%, al adicionar platino se produce una disminución en la X_{CH} . Se observa también que el aumento de la temperatura de reacción de 60 a 100 °C, incrementa considerablemente la conversión sobre los fotocatalizadores Pt-TiO₂.

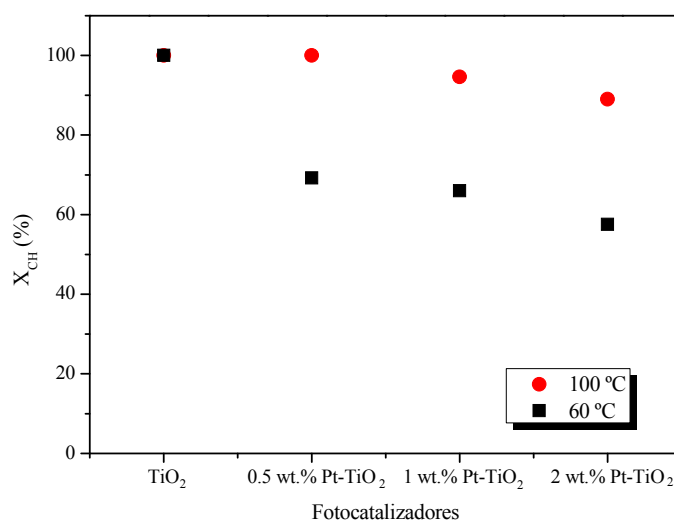


Figura 9.1. Evolución de la conversión durante la foto-oxidación de ciclohexano sobre catalizadores TiO₂ y Pt-TiO₂ preparados con contenidos de Pt de 0.5, 1 y 2 wt.%, en función de la temperatura de reacción.

Se encontró que el CO₂ fue el principal producto de oxidación de etanol en todos los ensayos fotocatalíticos realizados. Se detectó una producción importante de CO, al utilizar el TiO₂ como catalizador; la producción de CO disminuye significativamente al aumentar la temperatura de reacción.

Como se mencionó anteriormente, la adición de platino disminuye la conversión de etanol; sin embargo, la presencia de este metal, permite la oxidación total del ciclohexano a CO₂, evitando la producción de CO.

Bajo las condiciones experimentales usadas en el presente estudio fue posible llevar a cabo la foto-oxidación de ciclohexano sobre TiO₂ puro y platinizado sin que se produzca desactivación de los catalizadores en ninguna de las temperaturas de reacción evaluadas.

9.2 CONCLUSIONES

La fotodeposición de platino sobre TiO₂ disminuye la actividad de este óxido en la foto-oxidación de ciclohexano, este efecto es más evidente cuando el contenido nominal de Pt es superior a 0.5 wt.%.

Un aumento en la temperatura de reacción y en el contenido de platino favorece la oxidación total del ciclohexano a CO₂ inhibiendo la producción de CO. Este resultado es especialmente relevante, si se tiene en cuenta que la producción de CO es indeseable en cualquier proceso fotocatalítico orientado a la remediación ambiental.

El aumento de la temperatura de reacción favorece la desorción de los productos, lo que permite que las reacciones en la superficie del catalizador se lleven a cabo de manera más eficiente.

La irradiación de los fotocatalizadores Pt-TiO₂ lleva a la formación de especies O_3^- y O^- , que serían responsables de la oxidación fotocatalítica del CO, lo que puede explicar la total ausencia de CO cuando la foto-oxidación del ciclohexano se lleva a cabo sobre los catalizadores platinizados.

La vaporización de agua al interior del lecho fotocatalítico puede contribuir a la regeneración de los radicales hidroxilo, inhibiendo la desactivación y garantizando una mayor actividad y estabilidad de los fotocatalizadores evaluados en la foto-oxidación del ciclohexano.

El análisis detallado de los resultados obtenidos en este trabajo se presenta en la publicación que se adjunta a continuación:

J.J. Murcia, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, V. Vaiano, D. Sannino, P. Ciambelli.
“Cyclohexane Photocatalytic Oxidation on Pt/TiO₂ catalysts”. *Catalysis Today* (2013),
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.11.018>. (*In press*).



Contents lists available at [SciVerse ScienceDirect](http://www.sciencedirect.com)

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod



Cyclohexane photocatalytic oxidation on Pt/TiO₂ catalysts

J.J. Murcia^{a,*}, M.C. Hidalgo^a, J.A. Navío^a, V. Vaiano^b, D. Sannino^{b,c}, P. Ciambelli^{b,c}

^a Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) - Universidad de Sevilla, Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, Spain

^b Department of Industrial Engineering, University of Salerno, Via Ponte Don Melillo, 84084 Fisciano (Salerno), Italy

^c NANO MATES, Research Center for Nanomaterials and Nanotechnology at Salerno University, Via Ponte Don Melillo, 84084 Fisciano (Salerno), Italy

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 June 2012

Received in revised form

14 November 2012

Accepted 18 November 2012

Available online xxx

Keywords:

Pt/TiO₂

Photodeposition

Photocatalytic oxidation (PCO)

Cyclohexane

ABSTRACT

Gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation (PCO) of cyclohexane in humidified air over TiO₂ and Pt/TiO₂ catalyst was studied.

Pt/TiO₂ photocatalysts were synthesized by photodeposition method at different Pt loadings (0.5–2 wt.%). The addition of 0.5 wt.% Pt does not significantly modify the TiO₂ properties. The increase in Pt loading induces to an aggregation of metallic particles on TiO₂ surface.

The cyclohexane PCO was performed in a fluidized bed photoreactor at 60 and 100 °C. Pure TiO₂ was more active than 1 and 2 wt.% Pt/TiO₂ samples at 60 °C. Nevertheless, the conversion level increases with temperature on Pt/TiO₂ photocatalysts. The cyclohexane was mineralized into CO₂, water and low amount of CO. A beneficial effect of Pt addition was found, since total CO₂ selectivity was obtained. The Pt/TiO₂ photocatalysts prepared by photodeposition provide the total cyclohexane PCO without CO production. Photocatalysts deactivation was not observed in any performed test. Evidence of an opportune tuning of temperature is highlighted.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Due to their high toxicity, the so-called volatile organic compounds (VOCs) have attracted considerable attention in the last decades [1]. Cyclohexane belongs to VOCs and it is released into the environment as an air pollutant and contributes to the formation of photochemical smog. This chemical occurs naturally in crude oil and may be released to the environment from sites where petroleum products are refined, stored and used [2].

In the last years, heterogeneous photocatalysis has appeared as an efficient and environmentally-friendly remediation technology; thus, a wide variety of VOCs in gas phase are decomposed on the UV-irradiated TiO₂ surface under ambient conditions without any chemical additives [3]. It has been reported that cyclohexane may be oxidized by the active sites of the TiO₂ surface via oxidation of intermediate radicals under UV irradiation. Subsequently, these intermediates are decomposed to CO₂ and CO [1,4].

In general, during photocatalytic reactions there may be production of undesirable intermediates, which eventually may be even more toxic than the original compounds. For instance, the photodegradation of atrazine, a widely used herbicide, yields

undesirable cyanuric acid as final product when unmodified TiO₂ is employed as photocatalyst [5]. Therefore, a careful control of all reaction intermediates is needed to assure total degradation of toxic organic compounds by photocatalysis without the production of harmful by-products.

Deposition of noble metals (e.g. Pt, Au, or Rh) on TiO₂ has been intensively studied as a means for enhancing efficiency of this oxide in the PCO of organic compounds [6–10]. Pt deposition on TiO₂ has been reported to improve [11,12] or to be detrimental [13,14] on TiO₂ photocatalytic reactions depending on Pt loading, metal particle size, original source of TiO₂ and kind of substrates to be degraded [7,15]. So, the effects of surface platinization of TiO₂ in photocatalysis still need to be studied in order to understand them fully.

On the other hand, during the PCO of organic compounds photocatalysts deactivation can be often observed. The accumulation of stable intermediates on the TiO₂ surface may block the surface active sites and subsequently deactivate the photocatalyst. In order to solve this problem, some strategies have been studied, such as different reactor designs [4,16]. It has been shown that in benzene PCO with TiO₂ catalyst, the water vapor in the reaction gas can contribute to inhibit the formation of carbon deposits on the catalyst surface and accelerate their decomposition [17]. In fact, the deactivated TiO₂ catalysts are photochemically regenerated in the presence of water vapor and the carbon deposits were decomposed to CO_x.

In this work, the influence of deposited platinum on TiO₂ in the gas phase cyclohexane PCO has been studied. PCO reactions were

* Corresponding author. Tel.: +34 954489550; fax: +34 954460665.

E-mail addresses: juliejmm@cartuja.csic.es, juliejoseane@hotmail.com (J.J. Murcia), mchidalgo@cartuja.csic.es (M.C. Hidalgo), navio@us.es (J.A. Navío), vvaiano@unisa.it (V. Vaiano), dsannino@unisa.it (D. Sannino), pciambelli@unisa.it (P. Ciambelli).

performed at different temperatures using a gas-solid fluidized bed photoreactor. In order to reduce the catalyst deactivation water vapor was added in the gaseous stream sent to the reactor. The effect of platinum loading in the total oxidation of cyclohexane was also analyzed.

2. Experimental

2.1. Synthesis procedure

TiO₂ and Pt/TiO₂ samples were synthesized following a similar procedure described somewhere else [18]. Briefly, the TiO₂ was obtained by hydrolysis of titanium tetraisopropoxide (Aldrich, 97%) in isopropanol solution (1.6 M) by the addition of distilled water. The obtained powders were sulfated by immersion in 1 M sulfuric acid solution for 1 h and calcined at 650 °C for 2 h prior to metalization.

Platinum photodeposition was performed using aqueous solutions of H₂PtCl₆ (Aldrich 99.9%), nominal Pt loadings were 0.5, 1 and 2 wt.%. A suspension of TiO₂ containing isopropanol as sacrificial donor and the selected Pt concentration was illuminated under N₂ atmosphere during 120 min using an Osram Ultra-Vitalux lamp (300 W) with a sun-like radiation spectrum and a main emission line in the UVA range at 365 nm. The intensity of the lamp was 14 mW/cm². After photodeposition, the powders were recovered by filtration and dried at 110 °C overnight.

2.2. Characterization techniques

X-ray diffraction (XRD) was performed using a Siemens D-501 diffractometer with Ni filter and graphite monochromator using Cu K α radiation. Crystallite sizes were estimated from the line broadening of the main X-ray diffraction peaks by using the Scherrer equation. Peaks were fitted by using a Voigt function.

Laser Raman spectra of the catalysts were obtained with a Dispersive MicroRaman (Invia, Renishaw), equipped with 785 nm diode-laser, in the range 100–2500 cm⁻¹ Raman shift.

Light absorption properties of the samples were studied by UV-vis spectroscopy using a PerkinElmer spectrometer Lambda 35. Band gaps values were calculated from the corresponding Kubelka–Munk functions, $F(R_{\infty})$, which are proportional to the absorption of radiation, by plotting $(F(R_{\infty}) \times h\nu)^{1/2}$ against $h\nu$.

BET surface area was carried out by N₂ adsorption at 77 K using a Micromeritics ASAP 2010 instrument.

Chemical composition and total platinum content of the samples were determined by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) in a Panalytical Axios sequential spectrophotometer equipped with a rhodium tube as the source of radiation. XRF measurements were performed onto pressed pellets (sample included in 10 wt.% of wax).

Platinum particle sizes were studied by TEM, in a Philips CM 200 microscope. The samples were dispersed in ethanol using an ultrasonicator and dropped on a carbon grid.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies were carried out on a Leybold–Heraeus LHS-10 spectrometer, working with constant pass energy of 50 eV. The spectrometer main chamber, working at a pressure $< 2 \times 10^{-9}$ Torr, is equipped with an EA-200 MCD hemispherical electron analyzer with a dual X-ray source working with Al K α ($h\nu = 1486.6$ eV) at 120 W and 30 mA. C 1s signal (284.6 eV) was used as internal energy reference in all the experiments.

2.3. Cyclohexane PCO

Photocatalytic tests were carried out feeding 30 L/h (STP) N₂ stream containing 200 ppm cyclohexane, 10 vol.% O₂ and adding

320 ppm of water in order to minimize catalysts photodeactivation. Two different temperatures were set for the photoreaction, 60 and 100 °C, and reaction pressure was 1 atm. Nitrogen was the carrier gas for cyclohexane and water vaporized from two temperature controlled saturators. The gas flow rates were measured and controlled by mass flow controllers (Brooks Instrument).

In this study, a fluidized bed photoreactor was used; this was designed for working with a gas flow rate in the range 20–70 L/h (STP) with a Sauter average diameter in the particles size range 50–100 μ m, assuring optimal fluidization. It was a two dimensional reactor with 40 mm \times 6 mm cross section, 230 mm height pyrex-glass walls, and a bronze filter (mean pores size 5 μ m) to provide a uniform distribution of fed gas. In order to decrease the amount of transported particles an expanding section (50 mm \times 50 mm cross-section at the top) and a cyclone specifically designed [19–21] are located on the top and at the outlet of the reactor, respectively.

The reactor was irradiated by UVA-LEDs matrices, emitting at 365 nm (light intensity: 90 mW/cm²). The catalytic bed was composed by 1.2 g of catalyst mixed with 20 g glass spheres in order to improve the fluidization properties.

The reactor inlet reactants and outlet products were analyzed by an on-line quadrupole mass detector (Quantra Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer, Siemens) and a continuous CO–CO₂ NDIR analyzer (Uras 10, Hartmann & Braun). UV-LEDs were switched on after complete adsorption of cyclohexane on catalyst surface.

3. Results and discussion

3.1. Characterization results

All the photocatalysts were widely characterized by different techniques. Some characterization results for the samples with the lower nominal content of Pt have been reported in a previous work [18]; therefore, here a summary of these results with the addition of the data corresponding to the catalyst with the higher content of Pt will be presented.

The XRD, Raman and N₂ adsorption analysis of the TiO₂ and Pt/TiO₂ samples indicate that the structural and textural properties of pristine TiO₂ were not altered by the addition of Pt, even for the highest nominal Pt percentage of 2 wt.%, as it can be observed in Table 1.

XRD spectra for the different samples are shown in Fig. 1. The only crystalline phase observed in all samples was anatase, with an

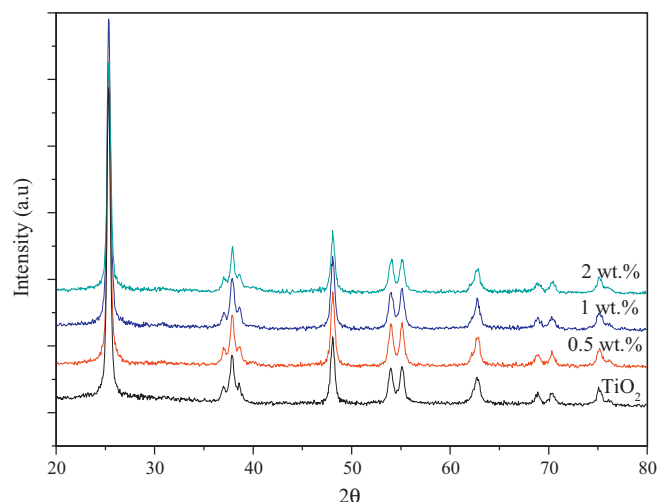
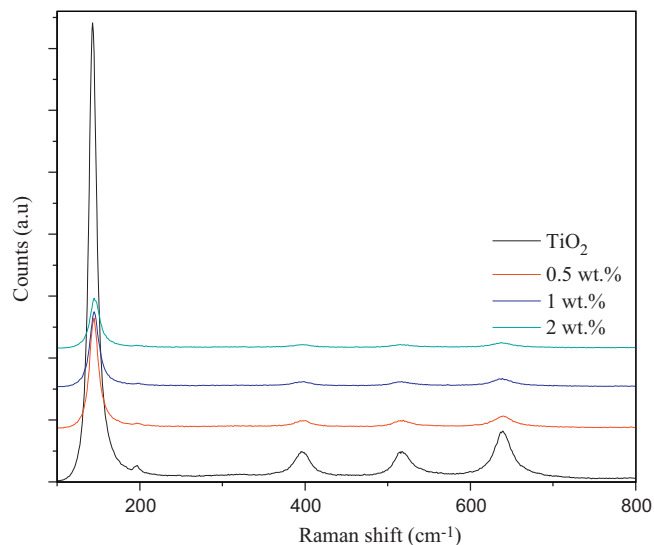


Fig. 1. XRD patterns for analyzed photocatalysts.

Table 1
Characterization results.

	Nominal content Pt (wt.%)	S_{BET} (m^2/g)	D_{ANATASE} (nm)	Pt wt.% (XRF)	Band gap (eV)
TiO_2	–	58	20	–	3.2
	0.5	59	21	0.41	2.8
Pt/ TiO_2	1	56	21	0.83	3.0
	2	57	24	1.64	3.2

**Fig. 2.** Raman spectra of TiO_2 and Pt/ TiO_2 photocatalysts.

average crystal size between 20 and 24 nm (Table 1), estimated by Scherrer equation. No diffraction peaks for Pt were detected even in the sample with the highest content of Pt (2 wt.%).

The materials were also characterized by Raman spectroscopy (Fig. 2). Anatase was confirmed by Raman shifts at 144 (strongest), 395, 515 and 639 cm^{-1} (solid lines in Fig. 2), corresponding to the vibrational modes with symmetries of E_g , B_{1g} , A_{1g} , E_g , respectively [22,23]. By increasing Pt content these bands become weaker and broader nearly disappears. These may be resulted from the electroninteraction between Pt and TiO_2 and corresponding changes in the electron environment of TiO_2 [24]. Peaks related to rutile were not detected (strongest line at 445 cm^{-1} corresponding to E_g mode), corroborating the XRD results.

The specific surface area (S_{BET}) was quite similar for both TiO_2 and Pt/ TiO_2 photocatalysts with values between 56 and 59 m^2/g (Table 1).

The band gap energy for pure TiO_2 estimated from UV–vis absorption measurements was 3.2 eV and no apparent change was observed with the Pt loading (Table 1).

XRF results are shown in Table 1. As it can be seen, Pt content in all analyzed samples was found to be below the nominal metal loading; suggesting an incomplete reduction of the precursor on the TiO_2 surface. Low amounts of Cl^- and S, remaining from the synthesis procedure were also detected in the samples.

TEM observations showed a narrow metal particle size distribution for the 0.5 wt.% Pt/ TiO_2 catalyst [18]; with an average particle size of ca. 5.5 nm and high dispersion over the TiO_2 surface. However, average particle size increased slightly with the Pt content and for the sample with 2 wt.% Pt (Fig. 3). Due to the high degree of aggregation of the metal particles, it was not possible to achieve an accurate estimation of the particle size distribution in this sample.

The study of the surfaces of the catalysts was attempted by XPS analysis. The Pt (4f) region is composed of a doublet ($4f_{7/2}$ and $4f_{5/2}$) where metallic platinum (Pt^0) appears at lower binding energies than oxidized one ($\text{Pt}^{\delta+}$). Thus, peaks ascribed to $4f_{7/2}$ of Pt^0 and $\text{Pt}^{\delta+}$ are centered at 71.1 eV and 74.5 eV respectively [25,26]. The fractions of the different oxidation states of Pt in the deposits were estimated by the deconvolution of the corresponding contributions to Pt^0 and $\text{Pt}^{\delta+}$ by using the program UNIFIT 2009 [27] and the obtained values are shown in Table 2. As it can be seen, the fraction of Pt^0 decreased as the amount of Pt increased, being less than 60% for the sample with 2 wt.% nominal content of Pt.

Table 2 also summarizes other XPS results. The signal for O 1s was located at 529.6 ± 0.2 eV in all the samples corresponding to lattice O^{2-} in the TiO_2 network, with a broad shoulder at higher binding energies ascribed to surface OH. The Ti 2p core level spectra were similar for all the studied samples without significant changes

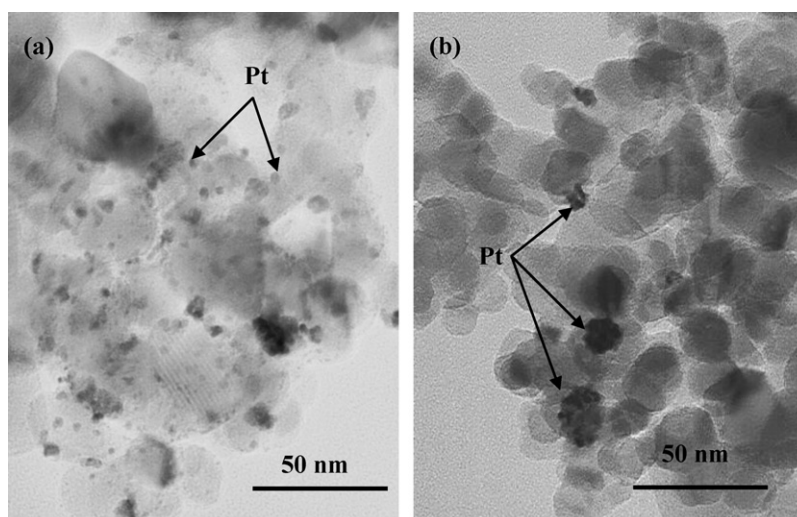
**Fig. 3.** TEM images of Pt nanoparticles photodeposited on TiO_2 . (a) Pt 1 wt.% and (b) Pt 2 wt.%.

Table 2
Summary of XPS results.

Nominal content Pt (wt.%)	Binding energy (eV)		O/Ti	Pt ⁰ (%)	Pt ^{δ+} (%)
	Ti 2p _{3/2}	O 1 s			
TiO ₂	–	529.8	1.70	–	–
	0.5	458.4	1.88	70	30
Pt/TiO ₂	1	458.4	1.85	63	37
	2	458.2	1.93	58	42

in the binding energies (458.4 ± 0.2 eV), ascribed to Ti⁴⁺ as the main component.

Ti/O ratio increased notably with the addition of Pt, from a value of 0.70 in the pristine TiO₂ to a value closer to the stoichiometric for the sample with 2 wt.% Pt content (0.93), suggesting the elimination of oxygen vacancies during the process of photodeposition.

3.2. Photocatalytic activity tests

The cyclohexane PCO over TiO₂ and Pt/TiO₂ catalysts was evaluated. The influence of metallic platinum deposits, the metal loading and reaction temperature on the photocatalytic activity of the TiO₂ has been studied.

In order to verify that cyclohexane was converted in a heterogeneous photocatalytic process, all the photocatalytic runs started feeding the reaction gaseous mixture to the reactor in the dark, until the outlet cyclohexane concentration reached the equilibrium value, taken as initial value. No cyclohexane conversion was observed during or after the dark adsorption tests. These results indicate that the reaction only takes place under UV irradiation in presence of a specific photocatalyst. Dark cyclohexane adsorption experiments were also performed on both TiO₂ and Pt/TiO₂ by feeding 200 ppm of cyclohexane inside the reactor. After testing adsorption it was observed that Pt deposition does not modify significantly the cyclohexane adsorption on the pure titania (i.e. $8 \times 10^{-3} \pm 0.001$ μmol/m²).

3.2.1. Cyclohexane PCO on pure TiO₂

The photocatalytic behavior of all analyzed samples was evaluated as:

$$X = \frac{C_{\text{CH}}^0 - C_{\text{CH}}}{C_{\text{CH}}^0} \times 100$$

where: X = cyclohexane conversion; C_{CH}^0 = inlet cyclohexane concentration and C_{CH} = outlet cyclohexane concentration.

Fig. 4 shows the cyclohexane conversion over pure TiO₂ and Pt/TiO₂ samples as a function of reaction temperature after 60 min of irradiation time. As it can be observed, the cyclohexane conversion on the pure TiO₂ was close to 100%, and this level of conversion remained constant at 60 and 100 °C.

It has been reported that cyclohexane may be oxidized into CO₂ and H₂O and other by-products in lower or higher amount. The holes generated by UV irradiation of catalyst, oxidize the surface hydroxyl groups to form the OH radicals, which abstract the H atoms from the saturated C–H bonds of cyclohexane. The resulting intermediates are subsequently oxidized by molecular O₂ and decompose to CO₂ via subsequent oxidation processes [1,4].

On the other hand, it has been found that during the PCO of different organic compounds in gas-solid fixed bed reactors, the catalyst deactivation takes place due to carbon deposits accumulated on the TiO₂ surface. In the case of cyclohexane, it can be supposed that this effect could be due either to a strong adsorption of the reactant or the products or of carboxylates and other

carbonaceous species that would block some active surface sites because the slower desorption rate in the fixed bed [1,16,17].

When a fluidized bed reactor is used, mass and photons transfer rate were enhanced causing the absence of deactivation phenomena [16] as found for pure and platinized TiO₂ studied in this work. Moreover the presence of water vapor into the gaseous mixture fed in the fluidized bed photoreactor may have contributed to the regeneration of hydroxyl radicals thereby preventing its deactivation as reported by Einaga et al. [1,17].

3.2.2. Effect of temperature and Pt loading on Cyclohexane PCO

As it can be observed in Fig. 4, reaction temperature has a main effect on the photoactivity of the Pt/TiO₂ photocatalysts, since an increase in the reaction temperature from 60 to 100 °C, led to a significant increase of cyclohexane conversion on Pt/TiO₂ photocatalysts. Considering that reactants adsorption, surface chemical photoreaction and products desorption take place in sequence; this could be favored by increasing the temperature producing an increase in the products desorption. In this way the active sites would be free for further adsorption of reactant, thus increasing the turnover on them.

Among Pt/TiO₂ samples, the highest activity was displayed by the photocatalyst with 0.5 wt.% Pt loading, achieving full cyclohexane conversion at 100 °C. A continuous decrease in photocatalytic activity when increasing the platinum loading for both analyzed temperatures was observed. This behavior can be attributed to a progressive agglomeration of individual Pt particles, more evident in the materials prepared with high metal loading, as it can be observed by TEM measurements described in the previous section. This particle aggregation could block active sites on the TiO₂ surface leading to a decrease in photocatalytic efficiency of these samples in the cyclohexane PCO. Additionally, in this case, Pt particles could also be acting as recombination centers for the photogenerated charges decreasing consequently the efficiency of the materials.

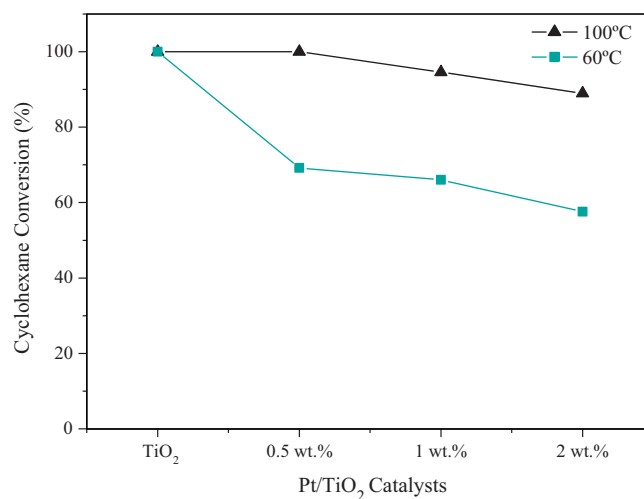


Fig. 4. Cyclohexane conversion over TiO₂ and Pt/TiO₂ photocatalysts as a function of reaction temperature.

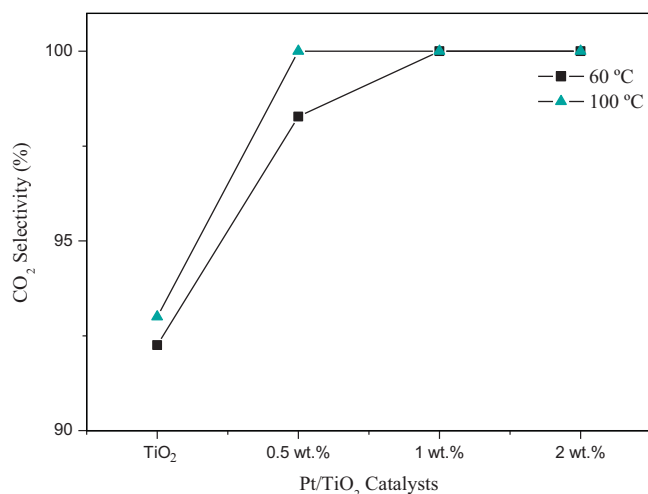


Fig. 5. CO₂ selectivity in Cyclohexane PCO over TiO₂ and Pt/TiO₂.

3.2.3. CO and CO₂ selectivities

CO_x selectivity was evaluated as: $S_{COx} = C_{COx} / 6 / (C_{CH}^0 - C_{CH})$. Where C_{COx} = product concentration, C_{CH}^0 = inlet cyclohexane concentration and C_{CH} = outlet cyclohexane concentration.

CO₂ and CO selectivities obtained with each analyzed catalysts during the cyclohexane PCO is presented in Figs. 5 and 6 respectively. As it can be seen, CO₂ was the main photo-oxidation product; however, on TiO₂ an important production of CO was detected, decreasing markedly as the reaction temperature increased. Although Pt plays a detrimental role on the TiO₂ photo-efficiency for cyclohexane conversion, the introduction of noble metal led to the total oxidation of cyclohexane to CO₂, avoiding the CO production. In fact, under UV irradiation on Pt/TiO₂, there is the formation of oxidant species such as O₃⁻ and O⁻ [28]. These oxidants are responsible for CO photocatalytic oxidation according the reactions (1) and (2), determining the total absence of CO in the gaseous outcoming the reactor.



This fact is especially relevant taking into account that CO production is not desirable in any catalytic reaction aimed for environmental remediation.

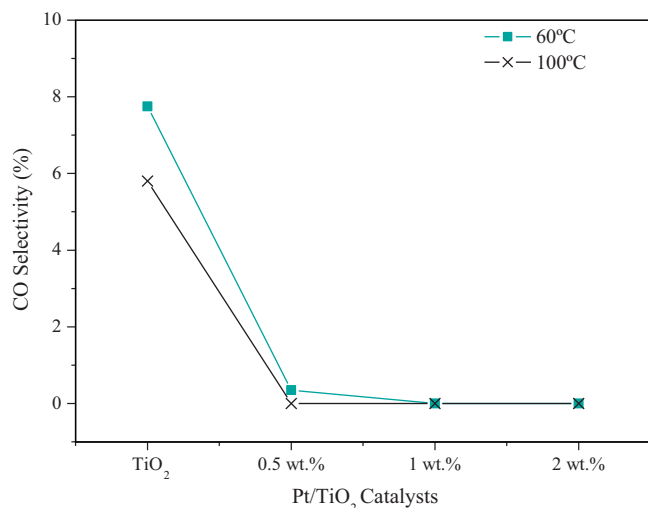


Fig. 6. CO selectivity in Cyclohexane PCO over TiO₂ and Pt/TiO₂.

4. Conclusions

Photodeposition of Pt on TiO₂ materials had no significant effects on the structural and textural properties of this oxide. However, increasing platinum loading resulted in an agglomeration of Pt particles and a lower content of platinum in its metallic state (Pt⁰) over the TiO₂ surface.

The TiO₂ was significantly more active than the Pt/TiO₂ photocatalysts in the cyclohexane PCO, with a conversion approaching to 100%.

Increasing the temperature and the platinum loading favors the total oxidation of cyclohexane to CO₂ inhibiting the CO production.

The water vaporization inside of photocatalytic bed, can contribute to photocatalysts regeneration, avoiding the deactivation of these materials and to guarantee a longer activity, giving stability to the catalyst.

Design and optimization of Pt/TiO₂ photocatalysts, together with an opportune selection of reaction temperature, provide a useful and efficient means of purifying air sources polluted with cyclohexane.

Acknowledgments

This research was financed by the Spanish Ministerio Ciencia e Innovación (Project Ref. CTQ2011-26617-C03-02). J.J. Murcia thanks CSIC for the concession of a JAE grant.

The authors should also thank Lampugnani Sandblasting HI-TECH for the provision of the glass spheres used in this work.

References

- [1] H. Einaga, S. Futamura, T. Ibusuki, *Applied Catalysis B* 38 (2002) 215–225.
- [2] M.L. Campbell, Cyclohexane, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Wiley Online Library, 2011.
- [3] P. Ciambelli, D. Sannino, V. Palma, V. Vaiano, *Catalysis Today* 99 (2005) 143–149.
- [4] P. Ciambelli, D. Sannino, V. Palma, V. Vaiano, R.I. Bickley, *Applied Catalysis A* 349 (2008) 140–147.
- [5] S. Parra, S.E. Stanca, I. Guasaquillo, K. Ravindranathan, *Applied Catalysis B* 51 (2) (2004) 107–116.
- [6] D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J.J. Testa, C.A. Emilio, M.I. Litter, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 148 (2002) 223–231.
- [7] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navio, G. Colón, *Catalysis Today* 129 (2007) 43–49.
- [8] J.J. Murcia, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, V. Vaiano, P. Ciambelli, D. Sannino, *Catalysis Today* 196 (2012) 101–109.
- [9] V. Subramanian, E. Wolf, P.V. Kamat, *Journal of Physical Chemistry B* 150 (2001) 11439–11446.
- [10] M.C. Hidalgo, J.J. Murcia, J.A. Navío, G. Colón, *Applied Catalysis A* 397 (2011) 112–120.
- [11] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navio, G. Colón, *Applied Catalysis B* 81 (2008) 49–55.
- [12] K. Chiang, T.M. Lim, C.C. Lee, L. Tsen, *Applied Catalysis A* 261 (2) (2004) 225–237.
- [13] J. Chen, D.F. Ollis, W.H. Rulkens, H. Bruning, *Water Research* 33 (3) (1999) 661–668.
- [14] J.C. Crittenden, J. Liu, D.W. Hand, D.L. Perram, *Water Research* 31 (3) (1997) 429–438.
- [15] H. Park, J. Lee, W. Choi, *Catalysis Today* 111 (2006) 259–265.
- [16] D. Sannino, V. Vaiano, P. Ciambelli, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, *Applied Catalysis A* 394 (2011) 71–78.
- [17] H. Einaga, S. Futamura, T. Ibusuki, *Physical Chemistry Chemical Physics* 1 (1999) 4903–4908.
- [18] J.J. Murcia, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, V. Vaiano, P. Ciambelli, D. Sannino, *International Journal of Photoenergy* 2012 (2012), <http://dx.doi.org/10.1155/2012/687262>, Article ID 687262.
- [19] P. Ciambelli, D. Sannino, V. Palma, V. Vaiano, R.S. Mazzei, *Photochemical & Photobiological Sciences* 10 (2011) 414–418.
- [20] P. Ciambelli, D. Sannino, V. Palma, V. Vaiano, R.S. Mazzei, *Photochemical & Photobiological Sciences* 8 (2009) 699–704.
- [21] P. Ciambelli, D. Sannino, V. Palma, V. Vaiano, P. Eloy, F. Dury, E.M. Gaigneaux, *Catalysis Today* 128 (2007) 251–257.

- [22] A.J. Henrique, L. Mourão, A.R. Malagutti, C. Ribeiro, *Applied Catalysis A* 382 (2010) 284–292.
- [23] J. Zhang, M. Li, Z. Feng, J. Chen, C. Li, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 927–935.
- [24] J.C. Parker, R.W. Siegel, *Applied Physics Letters* 57 (1990) 943–951.
- [25] A.V. Vorontsov, E.N. Savinov, J. Zhensheng, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 125 (1999) 113–117.
- [26] F. Zhang, J. Chen, X. Zhang, W. Gao, R. Jin, N. Guan, Y. Li, *Langmuir* 20 (2004) 9329–9334.
- [27] www.uni-leipzig.de/~unifit. University of Leipzig (Germany).
- [28] H. Einaga, A. Ogata, S. Futamura, T. Ibusuki, *Chemical Physics Letters* 338 (2001) 303–307.

CAPÍTULO 10

FOTO-OXIDACIÓN DE CICLOHEXANO SOBRE SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS Au-TiO₂.

10.1 RESUMEN GENERAL DE RESULTADOS

En este capítulo se describe el estudio de la foto-oxidación parcial de ciclohexano sobre catalizadores Au-TiO₂ preparados por fotodeposición bajo una intensidad de luz de 140 W/m², con contenidos de oro en el rango entre 0.5 y 2 wt.% y 120 min de tiempo de irradiación. Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo usando una temperatura de 100 °C y una concentración de ciclohexano de 1000 ppm.

La Figura 10.1 representa la conversión de ciclohexano (X_{CH}) obtenida sobre los fotocatalizadores TiO₂ y Au-TiO₂ en función del contenido de oro. Como se puede observar, la fotoactividad del TiO₂ mejora notablemente con la fotodeposición de 1 wt.% de oro; por encima de este contenido de metal la conversión disminuye.

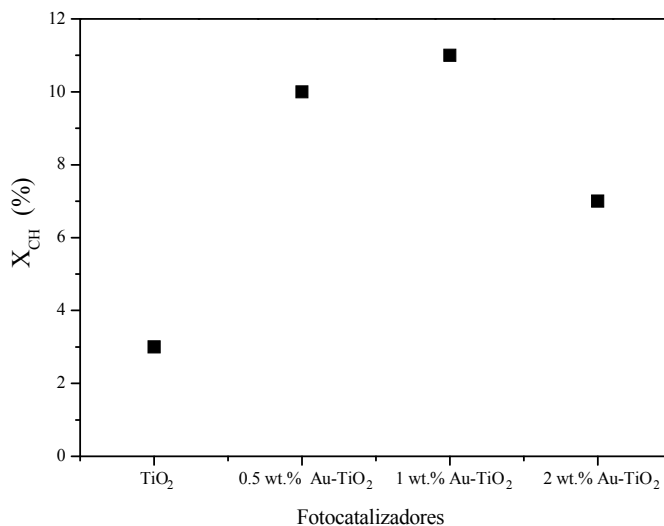


Figura 10.1. Conversión de ciclohexano sobre fotocatalizadores TiO₂ y Au-TiO₂ preparados con contenidos de oro de 0.5, 1 y 2 wt.%.

En el presente estudio fue posible establecer que la foto-oxidación de ciclohexano tiene lugar a través de rutas de reacción diferentes cuando se usa TiO₂ o sistemas Au-TiO₂ como catalizadores. Así, se observó que sobre el TiO₂ se obtiene la oxidación total del ciclohexano a CO₂ y agua; por el contrario sobre los catalizadores Au-TiO₂ se encontró que el ciclohexanol, la ciclohexanona y el CO₂ fueron los principales productos de reacción. La selectividad (S) hacia los diferentes productos de reacción se representa en la Figura 10.2.

Se encontró que el contenido de Au tiene una influencia importante sobre la selectividad; así, la selectividad hacia la ciclohexanona aumenta con el aumento en el contenido de Au. La selectividad hacia el ciclohexanol muestra una tendencia diferente, ya que la selectividad hacia este alcohol disminuye cuando se aumenta el contenido de oro en los catalizadores.

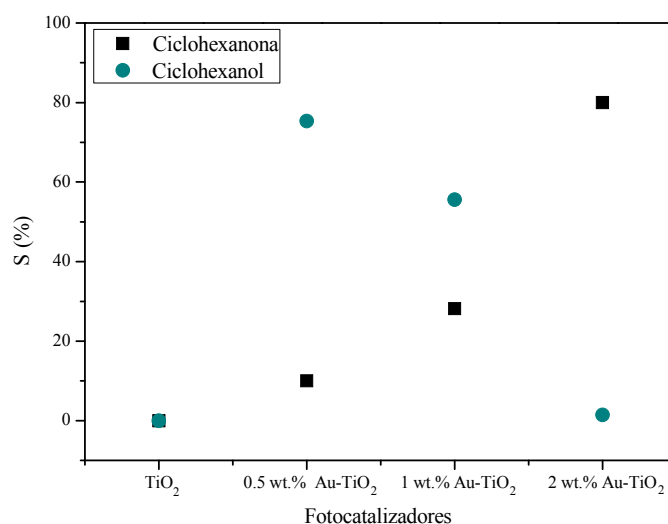


Figura 10.2. Selectividad en la foto-oxidación de ciclohexano sobre catalizadores TiO₂ y Au-TiO₂ preparados con contenidos de oro de 0.5, 1 y 2 wt.%.

10.2 CONCLUSIONES

La actividad fotocatalítica del TiO₂ en la oxidación del ciclohexano se puede aumentar de manera significativa mediante la fotodeposición de oro.

El control adecuado de los parámetros de fotodeposición permite obtener catalizadores Au-TiO₂ con propiedades fotocatalíticas optimizadas en la foto-oxidación del ciclohexano en fase gas.

La actividad y la selectividad de los catalizadores Au-TiO₂ depende del contenido de oro en estos materiales; el aumento en la carga nominal de oro de 0.5 a 2 wt.%, permite incrementar la selectividad hacia la ciclohexanona, mientras disminuye la selectividad hacia el ciclohexanol. Estos resultados indican que los catalizadores preparados bajo las condiciones experimentales usadas en este estudio son materiales que resultan muy atractivos como candidatos para la síntesis de ciclohexanona a través de fotocatálisis en fase gas.

Un análisis detallado de los resultados del presente estudio se incluye en la publicación que se adjunta a continuación:

D. Sannino, V. Vaiano, P. Ciambelli, J.J. Murcia, M.C. Hidalgo, J.A. Navío. “Gas-Phase Photocatalytic Partial Oxidation of Cyclohexane to Cyclohexanol and Cyclohexanone on Au/TiO₂ Photocatalysts”. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. Vol. 16, No.1 (2013) 71–82.

Gas-phase Photocatalytic Partial Oxidation of Cyclohexane to Cyclohexanol and Cyclohexanone on Au/TiO₂ Photocatalysts

D. Sannino^{*1,2}, V. Vaiano¹, P. Ciambelli^{1,2}, J. J. Murcia^{*3}, M. C. Hidalgo³, and J. A. Navío³

¹Department of Industrial Engineering, University of Salerno, Via Ponte Don Melillo, 84084 Fisciano (Salerno), Italy

²NANO MATES, Research Centre for Nanomaterials and Nanotechnology at Salerno University, Via Ponte Don Melillo, 84084 Fisciano (Salerno), Italy

³Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Universidad de Sevilla, Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, Spain

Abstract:

The heterogeneous photocatalytic partial oxidation of cyclohexane in gas-phase as an alternative green process for fine chemicals synthesis was successfully achieved on Au/TiO₂ photocatalysts prepared by photodeposition technique. Different gold loadings ranging between 0.5 and 2 wt.% of photodeposited Au on TiO₂ synthesized by sol-gel method were obtained by changing the concentration of gold precursor at fixed illumination intensity and time. The cyclohexane partial photooxidation was conducted in a gas-solid photocatalytic fluidized bed reactor at high illumination efficiency. Main observed reaction products were cyclohexanol, cyclohexanone and CO₂. The resulting selectivity was dramatically influenced by the gold content. The reaction temperature was a critical parameter to reach the photocatalysts stability, avoiding deactivation phenomena while the tuning of Au content of the photocatalysts, resulted in the promotion of the formation of cyclohexanol or cyclohexanone with high selectivity. In particular, by increasing Au content, the process selectivity is completely reversed, passing from high cyclohexanol selectivity (75%) to high selectivity to cyclohexanone (80%). These promising results evidenced that Au/TiO₂ catalysts in the selected operating conditions, are effective materials for the synthesis of cyclohexanone and cyclohexanol in gas-phase by photocatalysis, at very low reaction temperatures and without the additional step of catalyst recovering needed in the liquid partial oxidation of cyclohexane.

Keywords: Photocatalysis, cyclohexane, selective partial oxidation, fluidized bed reactor, Au/TiO₂, cyclohexanol, cyclohexanone.

Introduction

Photocatalytic oxidation has received great attention during the last decades, due to its wide potential applications, such as environmental treatment for detoxification of water sources or air to mineralize the organic pollutant producing carbon dioxide and water (1-6). The most used catalysts were nanoparticles of TiO₂ that can be produced with different techniques (7-8).

Only in the last years, heterogeneous photocatalysis has been considered as alternative green process for the synthesis of fine chemicals shifting the selectivity from carbon dioxide to organic compounds with high added value (10-14). This possibility is related to the fact that photocatalysts are generally considered to be non-selective, as found in total hydrocarbons oxidation photoreactions. However, starting by the observation of the simultaneous formation of partially oxidized products, the opportunity to enhance the yields of these compounds, considered by-products of mineralization reactions, has brought to the idea to apply the photocatalytic reactions to the synthesis of fine chemicals in mild conditions. The selective photocatalytic oxidation of alkanes and aromatic compounds to their corresponding alcohols, ketones, aldehydes and carboxylic acids offers an attractive environmentally friendly alternative for the synthesis of high-value products (15). Thus, according to Figure 1, the selective photocatalytic oxidation of cyclohexane in liquid-phase is a reaction of great interest for the production of cyclohexanol and cyclohexanone according to Ref, (16) and (17). Both oxidation products are the main industrial precursors of respectively, ϵ -caprolactam and adipic acid, building blocks of the nylon-6 and nylon-6,6 polymers. Additionally, cyclohexanone is in particular also a starting material in the synthesis of insecticides, herbicides and pharmaceuticals (18).

However, the low efficiency of the liquid-phase processes, associated with low conversion and the need of further step of separation and purification has

^{*}Corresponding author; E-mail address: dsannino@unisa.it

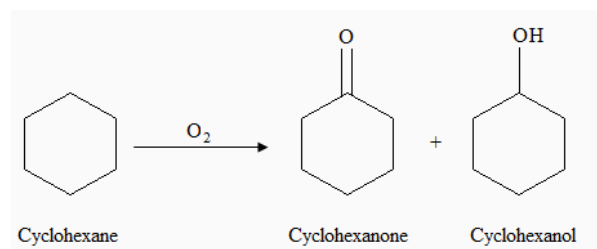


Figure 1. Cyclohexanone and cyclohexanol obtained by oxidation of cyclohexane.

motivated the research of gas-solid reactions in order to improve the cyclohexane partial oxidation process. But generally, the gas phase process is carried out at high temperatures resulting in low selectivity towards oxygenated products. For this reason, from an industrial and economic standpoint, the use of a photocatalytic system to carry out selective oxidation of hydrocarbon is particularly attractive.

In a previous work, some of us reported that on MoO_x/TiO_2 catalysts, under UV illumination centered at 365 nm, cyclohexane may be selectively oxidized to benzene in the presence of gaseous oxygen at 35 °C in a gas-solid fixed bed reactor, while the use of a fluidized bed reactor evidenced the possibility to carry out highly selective cyclohexane photo-reactions in gas phase (19, 20). Fluidized bed has also some advantages with respect to slurry reactors or fixed bed reactors, such as an easy temperature control and an enhanced mass transfer to and from the photocatalysts. Moreover, the increase of photoefficiency in the fluidized bed photoreactor could be partially associated with higher light absorption due to utilization of scattered light by the catalysts particles (12-24), and with the effect of the periodic illumination of rotating granules of irradiated photocatalyst (24, 26).

Likewise, the selectivity of the photoreactions strongly depends on many factors not only on the design of the photoreactor and the operating conditions employed, but mainly on kind the photocatalyst, the nature of active phases and moieties of the support. Titanium dioxide (TiO_2) is the most widely used and suitable photocatalyst due to its chemical and biological inertness, non-toxicity, non-photo-corrosion, and low cost. Moreover, TiO_2 has been found to be effective in photocatalytic oxidation of cyclohexane in liquid-phase; thus, an improvement of the selectivity was achieved when this reaction is catalyzed by nanometer-size TiO_2 particles prepared by sol-gel method (27).

It is well known that noble metals are used to enhance the catalytic activity in thermal processes (28-33). Moreover, it has been shown that the noble metal deposition enhances the photocatalytic activity

of TiO_2 in liquid and gas-phase photo degradation reactions. This enhancement of activity has been attributed to a decrease of the charge-carriers recombination velocity, due to the trapping of electrons in the metal particles (34). It is known that Pt and Pd promote total oxidation reaction (4, 35). Gold catalysts have achieved a great interest in their application, because cheaper than the more used noble metals. Moreover, improving the control on their preparation, gold nanoparticles based catalysts have showed interesting activity in several reactions, such as oxidation of carbon monoxide (36). Gold UV-Vis spectra present a plasmonic band that suggested their application in visible light based photocatalysis (37-38). Gold photodeposition has often demonstrated to have a beneficial effect over the TiO_2 photoefficiency (37-39); however, it has also been reported that this metal could have a negative effect in the selective photo-oxidation of cyclohexane (0); even so, this mechanism has not yet been fully understood.

On the other hand, there is a clearly tendency in catalysis to produce more efficient processes given the current focus on “green” chemistry and therefore the main goal is to design a system that gives 100% specificity. The photocatalytic oxidation of cyclohexane over gold modified photocatalysts using oxygen under mild conditions, aimed to obtain high selectivity still has a great need of development. In this regard, in the present work, it has been investigated the use of photocatalysis as a low-temperature and clean, sustainable alternative for the gas-phase selective photocatalytic oxidation of cyclohexane over Au/TiO_2 photocatalysts. The performances of these catalysts were studied as a function of noble metal loading.

Material and Methods

Synthesis of Au/TiO_2 Catalysts

Titanium dioxide was prepared by sol-gel method using hydrolysis of titanium tetraisopropoxide (Aldrich, 97%) in isopropanol solution (1.6 M) with volume ratio isopropanol/water 1:1. Afterward, the precipitate was filtered and dried at 110 °C overnight. The powders thus obtained, were sulphated by impregnation in a sulphuric acid 1 M solution for 1 h and then were calcined at 650 °C for 2 h. Sulphate pre-treatment stabilizes TiO_2 surface area against sintering, maintaining at the same time anatase phase until higher calcination temperatures than in non-sulphated TiO_2 (41).

The calcined TiO_2 powders were modified by gold photodeposition. This procedure was performed using gold (III) chloride ($HAuCl_4$ Sigma-Aldrich, 99.9+%) as metal precursor. A suspension of TiO_2 in distilled

water containing isopropanol 0.3 M, and the appropriate concentration of HAuCl_4 to obtain gold loadings of 0.5, 1 or 2% weight total to TiO_2 were prepared. Photodeposition of gold was carried out under a N_2 atmosphere, by illuminating the suspensions for 120 min, using an Osram Ultra-Vitalux lamp (300 W) with a sun-like radiation spectrum and a main emission line in the UVA range at 365 nm. The irradiance provided by the lamp was 14 mW/cm^2 . After photodeposition, the powders were recovered by filtration and dried at 110°C overnight.

Catalysts Characterization

X-ray diffraction (XRD) was performed using a Siemens D-501 diffractometer with Ni filter and graphite monochromator using $\text{Cu K}\alpha$ radiation. Crystallite sizes were estimated from the line broadening of the main X-ray diffraction peaks by using the Scherrer equation. Peaks were fitted by using a Voigt function. Chemical composition and total gold content of the samples were determined by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) in a Panalytical Axios sequential spectrophotometer equipped with a rhodium tube as the source of radiation. XRF measurements were performed onto pressed pellets (sample included in 10 wt.% of wax). The UV-vis DRS spectra were recorded by a Perkin Elmer spectrometer Lambda 35. Band gaps energy values were calculated from the corresponding Kubelka-Munk functions, $F(R_\infty)$, which are proportional to the absorption of radiation, by plotting $(F(R_\infty) \cdot h\nu)^2$ against $h\nu$. BET surface area and porosity measurements were carried out by N_2 adsorption at 77 K using a Micromeritics ASAP 2010 instrument. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images were obtained in a Hitachi S-4800 microscope. Transmission electron microscopy (TEM) was performed in a Philips CM 200 microscope. In both techniques, the samples were dispersed in ethanol using an ultrasonicator and dropped on a carbon grid. The gold particle average diameter (\bar{d}) of each sample was accomplished by counting particles on a large number of TEM images and using the following equation:

$$\bar{d} \text{ (nm)} = \sum d_i \times f_i$$

where d_i is the diameter of the counted particles and f_i is the particle size distribution estimated by:

$$f_i = n_i / \sum n_i$$

where n_i is the number of particles of diameter d_i .

Dispersion, D (%), can thus be related to the mean particle size by $D = 1/\bar{d}$ (%), assuming a homogeneous size and distribution of the metal particles (42). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies were carried

out on a Leybold-Heraeus LHS-10 spectrometer, working with constant pass energy of 50 eV. The spectrometer main chamber, working at a pressure $<2 \times 10^{-9}$ Torr, is equipped with an EA-200 MCD hemispherical electron analyzer with a dual X-ray source working with $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) at 120 W and 30 mA. C 1s signal (284.6 eV) was used as internal energy reference in all the experiments. Samples were outgassed in the prechamber of the instrument at 150°C up to a pressure $<2 \times 10^{-8}$ Torr to remove chemisorbed water.

Photocatalytic Tests

The set conditions used in this work have been explained in detail elsewhere (42). The photocatalytic activity of the samples was tested in the selective oxidation of cyclohexane. A total gas flow rate of 30 L/h (STP) was introduced into a two dimensional photocatalytic fluidized bed reactor. The reactor was illuminated by two UV-LEDs modules positioned in front of the pyrex windows. Each UV-LEDs module consisted of 40 pieces (supplied by Nichia Corporation) emitting at 365 nm (UVA irradiance: 90 mW/cm^2). The reaction temperature (60 and 100°C) was controlled by a PID controller for the heating reactor system. Catalytic tests were carried out feeding He stream containing a cyclohexane concentration of 1000 ppm, with O_2 /cyclohexane ratio of 1.5. Cyclohexane was vaporised by a temperature-controlled saturator. All the used gases are of gas-chromatographic grade and don't contain humidity.

The catalytic bed was composed by 1.2 g of catalyst diluted with 20 g of glass spheres. The gas composition was continuously measured by an on-line quadrupole mass detector (Trace MS, ThermoQuest) and a continuous CO-CO_2 NDIR analyzer (Uras 10, ABB). Blank tests were performed in similar conditions, showing the absence of any reaction in dark conditions

Results and Discussion

Characterization Results

The catalysts under study were widely characterized by XRD, N_2 -physisorption, XRF, SEM and TEM microscopies, diffuse reflectance UV-vis spectroscopy and XPS.

Crystal phase composition and crystallinity of the materials were determined by XRD (not shown). These analyzes revealed that anatase was the only crystalline phase of TiO_2 identified in all the samples. The observed stabilization of the anatase phase at the relatively high calcination temperature (650°C) is ascribed to the sulphate pre-treatment of TiO_2 , as reported in (43). For the samples with the higher gold

Table 1. Characterization results for TiO₂ and Au/TiO₂ photocatalysts.

Catalyst	Nominal Au content (wt.%)	S _{BET} (m ² /g)	wt.% Au (XRF)	E _g (eV)	\bar{d} (nm)	D (%)
TiO ₂	0	58	-	3.2	-	-
	0.5	53	0.45	3.2	47.6	2.1
Au/TiO ₂	1	52	0.82	3.3	57.2	1.7
	2	53	1.56	3.3	78.0	1.3

S_{BET}: specific surface area; E_g: band gap energy; \bar{d} : gold particle average diameter; D: dispersion.

Table 2. XPS results for Au/TiO₂ photocatalysts.

Catalysts	Nominal Au content (wt.%)	BE (eV)		O/Ti	Au ⁰ (%)	Au ^{δ+} (%)
		Ti 2p _{3/2}	O 1s			
TiO ₂	0	458.5	529.8	1.70	-	-
	0.5	458.8	530.1	1.87	n.d	n.d
Au/TiO ₂	1	458.5	529.9	1.84	74	26
	2	458.5	529.8	1.85	80	20

*n.d = No determined.

content (i.e. 1 and 2 wt.%), a small peak corresponding to the (200) plane of metallic gold is observed. Table 1 compiles a summary for the characterization results for TiO₂ and Au/TiO₂ photocatalysts. The specific surface area (S_{BET}) for pure TiO₂ is 58 m²/g and slightly lower values were found for the samples after the photodeposition of gold, with independence of metal loading. This decrease of surface area could be ascribed to a partial coverage of the TiO₂ surface. Chemical composition and total amount of gold effectively deposited on Au/TiO₂ samples were determined by XRF. In every case, metal content was lower than nominal content; thus, Au loadings of 0.41, 0.83 and 1.56 wt.% were found for samples prepared with 0.5, 1 and 2 wt.% nominal Au percentage, respectively, indicating a partial yield of the photodeposition process under the used experimental conditions as previously found for Pt/TiO₂ photocatalysts (42). XRF analyzes also evidenced a low content of sulphur (>0.2 wt %) in all the samples coming from the sulphate pre-treatment of the TiO₂. SEM analysis revealed that gold particles are heterogeneous distributed over the TiO₂ surface and the size of gold deposits increases with metal loading. Figure 2 shows selected TEM images and the corresponding histograms for gold particle size distributions of the different Au/TiO₂ catalysts. Gold particle average diameter (\bar{d}) and dispersion estimated as explained in the experimental section is also reported in Table 1. The method of photodeposition yielded relatively large deposits of gold of several dozen of nm and, as it can be seen, the average particle size increased importantly with the nominal gold content on the samples. Thus, for 0.5%

Au/TiO₂ the majority of deposits is in the range of 40-50 nm and increased to 60-70 nm and 80-90 nm for higher gold loadings, 1 and 2 wt.%, respectively. In the same way, dispersion decreased with the gold loading due to the aggregation of the metallic particles on the TiO₂ surface.

UV-Vis DRS spectra of the analyzed catalysts Showed the typical absorption band around 500-550 nm caused by the surface plasmon absorption (SPA) of gold (0, 0). From UV-vis DRS, band gap energies (E_g) were also calculated and the obtained values are given in Table 1. E_g for pure TiO₂ was found to be 3.2 eV and no influence of the gold deposition could be observed on this band gap energy.

XPS results for the analyzed samples are summarized in Table 2. The Ti 2p_{3/2} core level spectra were similar for all studied samples with peaks centred at 458.5 ± 0.3 eV, corresponding to Ti⁴⁺ in the TiO₂ network. In the region of O 1s two signals were detected with binding energies located at 529.8 ± 0.1 and 530.0 ± 0.1 eV corresponding to O²⁻ of the TiO₂ lattice and surface OH respectively. XPS results also showed that O/Ti atomic ratio in non-metalized TiO₂ was 1.70, lower than the stoichiometric value (O/Ti = 2). This fact indicates the presence of a certain number of oxygen vacancies in the surface of this oxide (43). After gold photodeposition, the O/Ti ratio increased to values around 1.88-1.87, suggesting that the oxygen vacancies were partially annihilated during the photo-deposition procedure.

The analysis of the Au 4f XPS region can provide an estimation of the fraction of Au in the metallic state and in the oxidized state (Au⁺/Au³⁺). Gold is charac

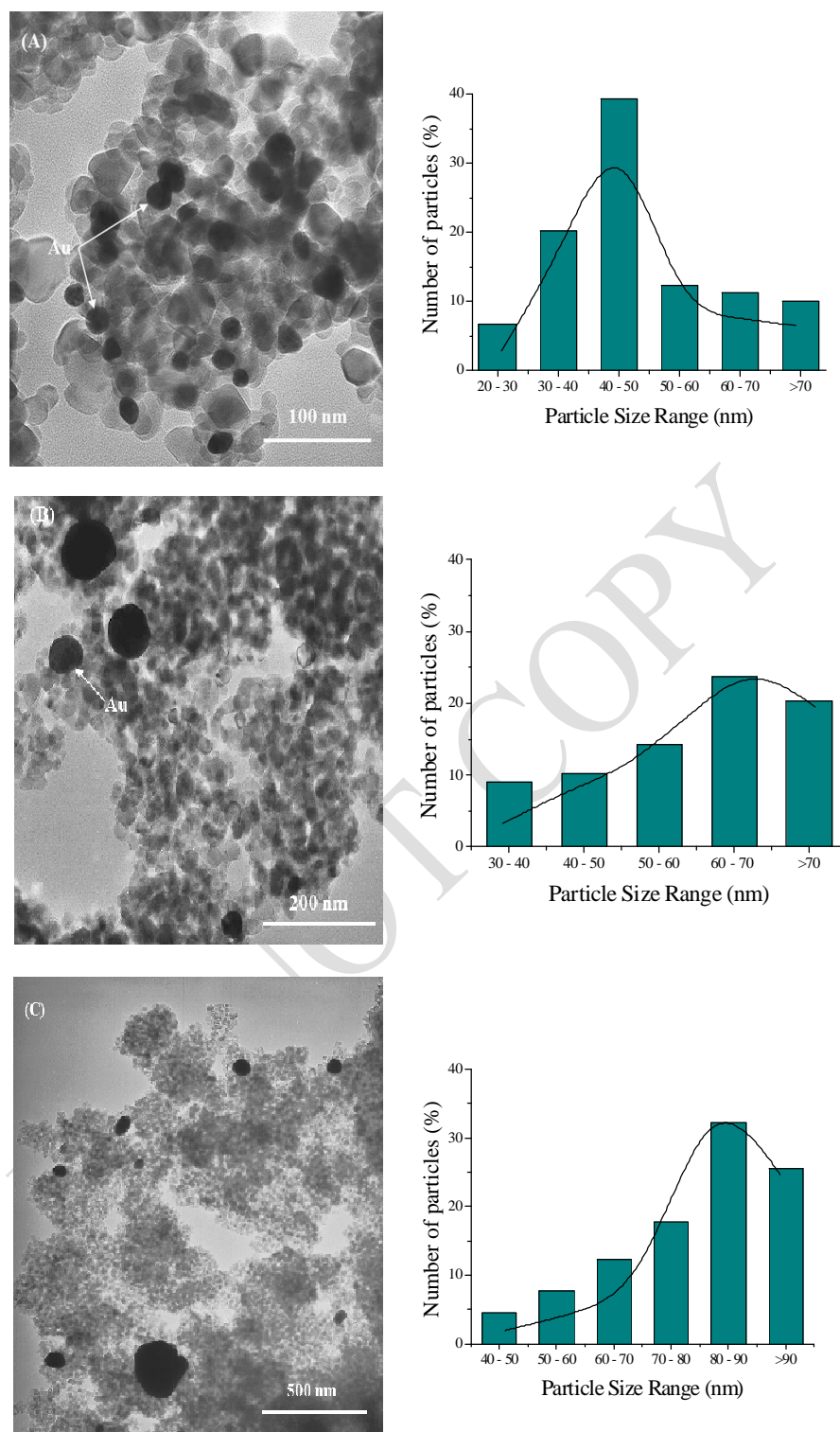


Figure 2. Selected TEM images and distribution of gold particle size of Au/TiO₂ photocatalysts. (A) 0.5 wt.%; (B) 1 wt.% and (C) 2 wt.%.

terized by a doublet of two spin orbit components corresponding to Au 4f_{7/2} and Au 4f_{5/2} with a separation of about 3.7 eV. The doublet corresponding to metallic gold (Au⁰) is located at 84.0 eV (Au 4f_{7/2}) and 87.5 eV (Au 4f_{5/2}), while oxidized gold doublets appears at higher binding energies (BE). Thus, by using the

program UNIFIT 2009 (46), these peaks have been deconvoluted to obtain an estimation of the fraction of metallic gold (Au⁰) on the different Au/TiO₂ photocatalysts and the obtained values are presented in Table 2. From XPS results, it is evident that the reduction of gold was incomplete for all Au/TiO₂ samples,

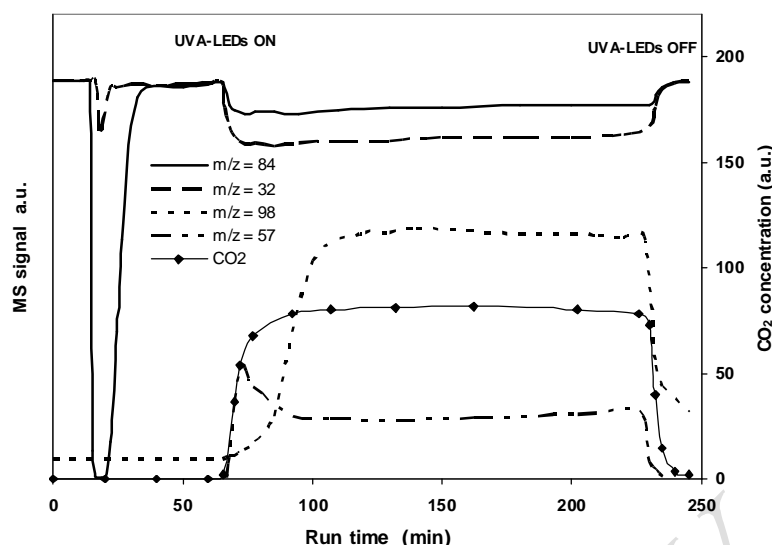


Figure 3. Outlet reactor concentration (a.u.) of cyclohexane ($m/z=84$), oxygen ($m/z=32$), cyclohexanone ($m/z=98$), cyclohexanol ($m/z=57$) and of carbon dioxide (from NDIR analyzer) as a function of run time over Au/TiO_2 photocatalysts (nominal gold content: 2 wt%); reaction temperature: 100°C .

remaining always a certain amount of the metal in its oxidized state ($\text{Au}^+/\text{Au}^{3+}$); however the majority of the gold was Au^0 . The Au^0 percentage increased with the gold loading, being ca. 74% for the sample with 1 wt.% and 80% for the sample with 2 wt.%. Due to the low content of gold in 0.5 wt.% Au/TiO_2 catalyst, the ratio signal to noise was too low to allow an accurate enough estimation.

The oxidation state of gold on TiO_2 surface is a relevant parameter in photocatalysis; since gold should be in its metallic form in order to realize a Schottky junction with the TiO_2 which will allow a better separation of the photogenerated charges and consequently increase the photocatalytic activity of Au/TiO_2 catalysts (46).

Gas-phase Photocatalytic Activity Tests

Cyclohexane Conversion: Typical Behaviour and Influence of Reaction Temperature

A representative result of photocatalytic test on Au/TiO_2 photocatalysts at 100°C is reported in Figure 3. The photocatalytic tests start feeding in dark the reaction gaseous mixture to the reactor ($t = 15$ min), until the outlet cyclohexane concentration (characteristic fragments $m/z = 84$) reached the inlet value indicating that adsorption equilibrium of cyclohexane on the catalyst surface was attained. Both at 60 and 100°C and in the absence of light, no reaction products were observed during or after the cyclohexane dark adsorption. As a consequence no reaction occurs by thermal catalysis in the used operating conditions. After adsorption step, UVA-LEDs were switched on ($t = 65$ min) and the cyclohexane outlet concentration

immediately decreased reaching a steady state value. In the same Figure the change of oxygen outlet concentration is also reported showing a general trend similar to that of cyclohexane. The analysis of the reaction products in the outlet stream disclosed the presence of cyclohexanone and cyclohexanol, as identified from the characteristic fragments $m/z = 98$ and 57 , respectively, and of carbon dioxide, as detected by the NDIR analyzer. It is worthwhile to observe that the change of concentration with time is different for the different products. In particular Figure 7 showed that cyclohexanol is formed immediately after UVA-LEDs were switched on, reached a maximum concentration value in about 3 minutes and then decreased until a steady state value. Cyclohexanone started to appear after about 5 minutes under illumination and it reached the steady state value in about 35 minutes. These behaviours evidenced that cyclohexanol can be considered as an intermediate in the course of the formation of cyclohexanol from cyclohexane. Under UV illumination, carbon dioxide started forming immediately reaching a steady state value, indicating that a fraction of cyclohexane previously adsorbed on catalyst surface, was totally oxidized to CO_2 . A very important issue is that no deactivation of catalyst was observed during photocatalytic tests and, at reaction temperature of 100°C , total carbon mass balance was closed to 100%. When UV light was switched off ($t=230$ min), both cyclohexane and oxygen concentration increased to their initial value, while cyclohexanol, cyclohexanone and CO_2 concentration decreased to zero. In summary, the behaviours reported in Figure 3 show the occurrence of gas-phase photo

catalytic partial oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone together with deep oxidation to carbon dioxide.

The effect of reaction temperature was evaluated on cyclohexane conversion and on the concentration profiles of cyclohexanol, cyclohexanone and CO₂ at 60 °C and 100 °C, as a function of irradiation time. The results for the photocatalyst with 2 wt% of nominal gold content are reported in Figure 4. In the same figure, the comparison with the transient and steady state trends relieved in the absence of oxygen are also reported. At 60 °C, the cyclohexane conversion (Figure 4a) reached a maximum value (19%) after 5 minutes, and then the activity decreased, evidencing a strong deactivation of the photocatalyst in the set operative conditions. The behaviour is completely different when the reaction temperature was increased up to 100 °C. In fact, in this case, when UVA-LEDs were switched on, the cyclohexane conversion immediately was subjected to a monotonic increase up to a steady state value corresponding to about 7% after 7 minutes. This level of conversion remained constant even after prolonged and long reaction time on stream. This result evidences that a higher temperature enhanced and stabilized the cyclohexane steady state conversion. Figure 4b compared the cyclohexanone outlet concentrations at the two different temperatures. At 60 °C, the outlet concentration of cyclohexanone increased reaching the maximum value of 150 ppm, but fast decreasing to about zero. By contrast, at 100 °C, the cyclohexanone outlet concentration progressively increased reaching a steady state value of 56 ppm and it remained constant during all the irradiation time. When this last temperature is used, CO₂ was formed immediately after the activation of the UV light before reaching the stationary condition (Figure 4c) meanwhile, at 60 °C, reached a maximum and then decreased, but after 40 minutes its concentration gradually returned to grow without ever reaching an effective steady state condition. These differences behaviour as a function of temperature can be understood by noting the transient behaviour of production of cyclohexanone (Figure 4b). At 60 °C cyclohexanone was observed during the first 10 minutes of illumination, starting from about 6 minutes after UV light light on, while, at 100 °C, its concentration starts to increase already after about 3 minutes. This results evidence clearly that the cyclohexanone desorbs more easily at 100 °C, even if its formation is not observed during the first time of photo reaction. Since cyclohexanone can be formed in sequence from cyclohexanol by partial oxidation, it can be assumed that cyclohexanol is firstly and faster formed on the

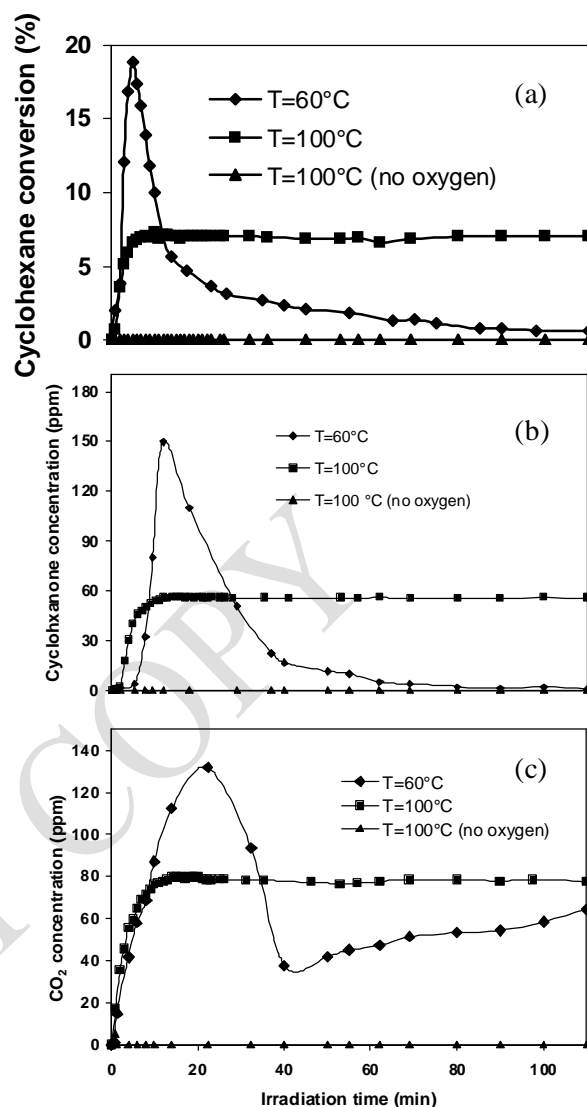


Figure 4. Cyclohexane conversion (a), cyclohexanone outlet concentration (b) and carbon dioxide outlet concentration (c) as a function of irradiation time obtained at T=60 °C and T= 100 °C on Au/TiO₂ (nominal gold content: 2 wt%).

Au/TiO₂ photocatalyst by cyclohexane partial photo-oxidation, then converted to cyclohexanone. Then if cyclohexanone easier desorbs from active sites, the active sites return available for the overall reaction pathway. The increase in temperature favours cyclohexanone desorption, so at 100 °C the cyclohexane conversion can proceed, while in contrast, when the temperature is rather low (this is the case of 60 °C), the rate of desorption of cyclohexanone is lower than the rate of the reaction by which the ketone is formed. This could lead to an accumulation of cyclohexanone on the catalyst surface which induces a deactivation of the photocatalyst, also due to the formation of intermediates which are oxidized with a reaction rate very slow. On this base it is possible also interpretate the gradual increase of CO₂ concentration observed at

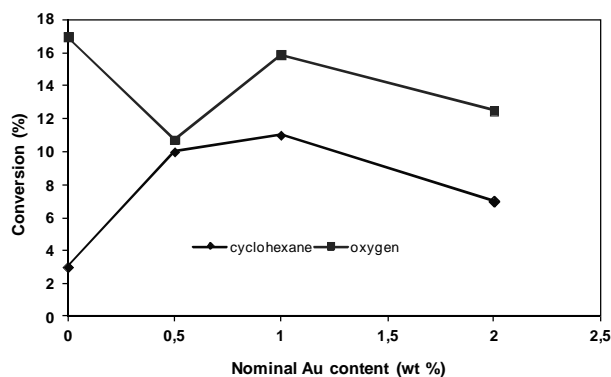


Figure 5. Cyclohexane and oxygen conversion over TiO_2 and over Au/TiO_2 photocatalysts as a function of nominal gold content; reaction temperature: 100°C .

60°C (Figure 4c), that is likely related to the oxidation of no-desorbed carbonaceous compounds accumulated on the catalyst surface. Finally, it is worth to observe that in the absence of oxygen, the cyclohexane was not converted at all in the presence of UV irradiation.

Cyclohexane Conversion: Influence of Gold Content

Since the establishment of the relevance to perform the photoreaction at higher temperature to promote partial oxidation products desorption and to avoid the photocatalyst deactivation, the temperature of 100°C was chosen to investigate the influence of the level of gold content on photocatalytic performances. Figure 5 illustrates the cyclohexane and oxygen conversion on TiO_2 and on Au/TiO_2 photocatalysts as a function of Au loading. As it can be seen, a very low cyclohexane conversion (i.e. 3%) was obtained over the pure TiO_2 . However, the TiO_2 photoactivity is notably improved by gold photodeposition, reaching a maximum of about 11% of cyclohexane conversion over the 1 wt.% Au/TiO_2 catalyst. With the further increase of gold loading up to 2 wt.%, a decrease in the conversion level was observed again, probably due to the lower dispersion of the gold deposits on the TiO_2 surface and to the large gold particle size ($>80\text{ nm}$) observed in Au/TiO_2 catalysts with the highest gold loading (i.e. 2 wt.%), as it could be seen in the TEM observations described in the previous section. The decrease of the cyclohexane conversion level observed in Au/TiO_2 catalysts synthesized at high gold loading could be due to screening effects by high amount of large metal deposits that reduce the direct absorption of light by titanium dioxide and therefore the photogeneration of charged species. Au nanoparticles can also act as effective scavengers of photogenerated holes, inhibiting their reaction with cyclohexane. As reported above, during the gas-phase photocatalytic partial oxidation

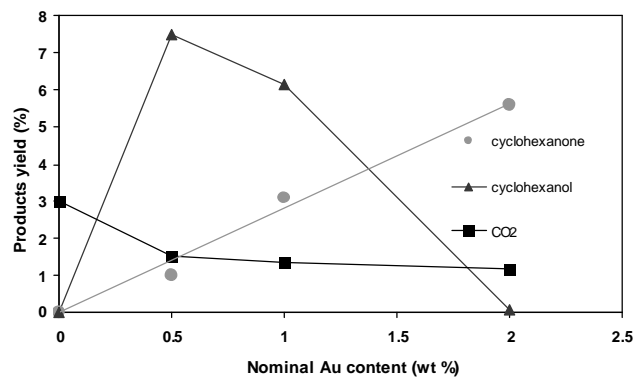


Figure 6. Cyclohexanol, cyclohexanone and CO_2 yield selectivity over TiO_2 and over Au/TiO_2 photocatalysts as a function of gold content; reaction temperature: 100°C ; irradiation time: 110 min.

of cyclohexane over Au/TiO_2 photocatalysts, cyclohexanol, cyclohexanone and CO_2 were observed as the principal reaction products. The products yield in the steady state condition is shown in Figure 6. As it can be observed, over pristine TiO_2 only CO_2 production was detected according to previous results obtained in the gas-phase photocatalytic oxidation of cyclohexane on TiO_2 (20). Over Au/TiO_2 photocatalysts cyclohexanone yield increased with a linear behaviour by increasing the nominal gold content reaching the value of about 6% (corresponding to a selectivity of 80%) obtained with the 2 wt.% Au/TiO_2 sample. Cyclohexanol yield showed an opposite trend, since the higher yield to this product, equal to 7.5% (selectivity: 75%) was obtained over the 0.5 wt.% Au/TiO_2 catalyst, and the yield decreased when the gold loading increased. Furthermore, it was observed that the deposition of gold on TiO_2 decreased CO_2 yield from 3% to about 1.2 % with a selectivity in the range between 15 and 19%. It is important to note the CO_2 yield slightly decreased by increasing the gold content of the photocatalysts. As a consequence, carbon dioxide production could proceed on to the bare fraction of titania surface while the selective formation of cyclohexanol and cyclohexanone can be attributed to the presence of Au species supported on the titania surface as obtained in non-photocatalytic oxidation of cyclohexane in liquid phase on Au/ZSM-5 and Au/MCM-41 catalysts (47).

Gas-phase Photocatalytic Oxidation of Cyclohexanol

Considering the reaction mechanism of the photocatalytic partial oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone reported by Maldotti et al. (48) and by Xinyong et al. (49) and the general behaviour shown in Figure 3, cyclohexanol is first formed over Au/TiO_2 photocatalysts as the product of a partial oxidation step of adsorbed cyclohexane, and

then involved for cyclohexanone formation with a further step oxidation. To confirm this hypothesis, the photooxidation of cyclohexanol and cyclohexanone was also investigated. Catalytic tests were performed on all the prepared Au/TiO₂ photocatalysts employing the same conditions as for cyclohexane.

Cyclohexanol photocatalytic oxidation over the three Au-based catalysts led to the formation of cyclohexanone and carbon dioxide as the only detected products.

Cyclohexanol conversion (Figure 7a) reached a higher value (9% after 110 minutes) on 2 wt.% Au/TiO₂ sample with respect to 1 wt.% Au/TiO₂ (about 5%) and with respect to 0.5 wt.% Au/TiO₂ (about 2%). Figure 7b shows that cyclohexanone production increased with gold loading. In particular, after 110 min, cyclohexanone concentrations were 14 ppm, 52 ppm and 82 ppm. Carbon dioxide production (Figure 7c) shows the opposite trend: it was higher on the catalyst with lower gold content. These behaviours clearly indicated that cyclohexanol is involved in a photocatalytic partial oxidation reaction giving cyclohexanone. Instead, the carbon dioxide detected during photocatalytic tests on cyclohexanol is due to its total oxidation on bare titania (50), since it decreased by increasing the gold content. Partial oxidation of cyclohexanol is instead catalysed by Au species, as suggested by the increasing conversions with increasing gold contents.

Gas-phase Photocatalytic Oxidation of Cyclohexanone

Carbon dioxide was the only product detected during the photocatalytic oxidation of cyclohexanone (Figure 8). The maximum value of the CO₂ concentration, corresponding to about 2% cyclohexanone conversion on 0.5 wt.% Au/TiO₂, was reached after about 3 minutes, then it decreased approaching a steady-state value. Carbon dioxide concentration decreased with the increasing gold content: after 120 minutes, it was 46 ppm, 20 ppm and 11 ppm on 0.5 wt.% Au/TiO₂, 1 wt.% Au/TiO₂ and 2 wt.% Au/TiO₂ respectively. The obtained results evidenced that under UV irradiation of the catalysts, in the presence of oxygen, cyclohexanone was only oxidized into CO₂. The cyclohexanone oxidation rate decreased with gold content probably because Au-species hinder sites of titania surface which lead to total oxidation of cyclohexanone, similarly to the role of Mo-species in the gas-phase photocatalytic oxidative dehydrogenation of cyclohexane to benzene (51-53), despite in a low extent due the formation of nanoparticles, less spreaded onto the titania surface.

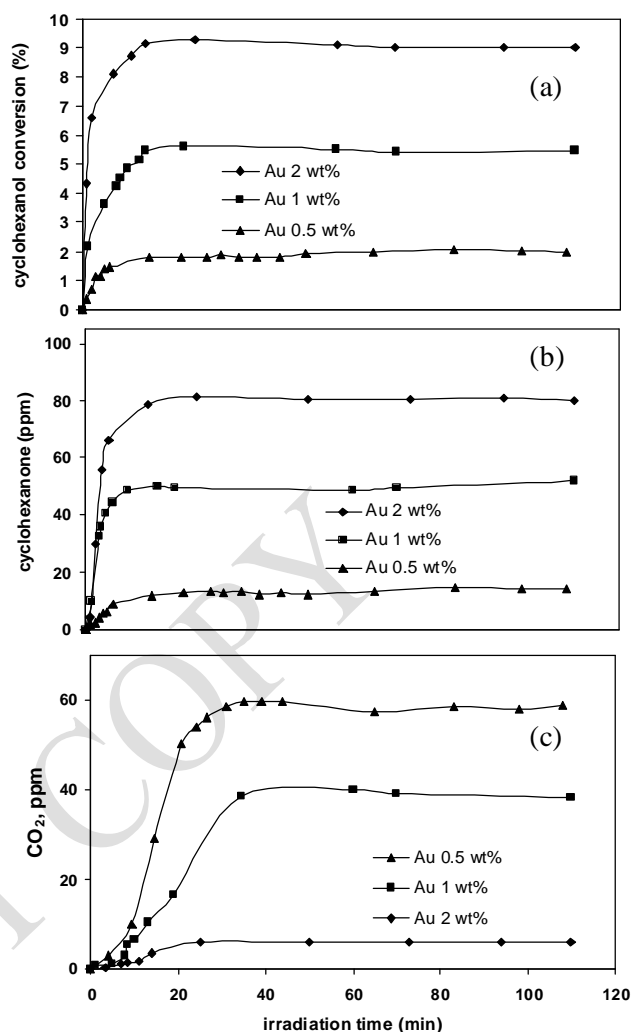


Figure 7. Cyclohexanol conversion (a), cyclohexanone outlet concentration and (b) carbon dioxide outlet concentration on Au/TiO₂ photocatalysts as a function of irradiation time; reaction temperature: 100 °C.

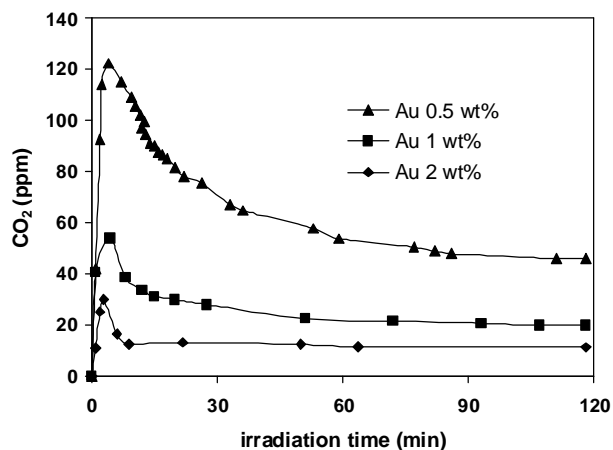
Dark Equilibrium Adsorption Data

Dark adsorption experiments were carried out to clarify the cyclohexane, cyclohexanol and cyclohexanone adsorption capacities of the catalyst surface. The results obtained at 100 °C are reported in Table 3. Adsorption of cyclohexane did not change significantly with Au loading. This result suggests that the higher photoactivity of Au/TiO₂ (up to 1 wt.% of gold content) with respect to the bare titania is due to the transfer of e⁻ from the conduction band of TiO₂ to gold nanoparticles dispersed on the support surface and not related to a specific adsorption of cyclohexane on Au nanoparticles. The presence of gold leads to a better charge separation between e⁻ and h⁺ and promotes efficient cyclohexane oxidation on the TiO₂ surface. Cyclohexanol is larger adsorbed with respect to cyclohexane and its amount increased by increasing the Au content, suggesting its interaction with gold

Table 3. Dark adsorption data of cyclohexane, cyclohexanol and cyclohexanone at T=100 °C Equilibrium concentration of cyclohexane, cyclohexanol and cyclohexanone: 1000 ppm.

Catalyst	Nominal Au content (wt.%)	Cyclohexane ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Cyclohexanol ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Cyclohexanone, ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)
Au/TiO ₂	0	0.06	2.82	0.053
	0.5	0.07	3.27	0.041
	1	0.06	3.80	0.022
	2	0.06	4.20	0.010

Equilibrium concentration of cyclohexane, cyclohexanol and cyclohexanone: 1000 ppm

**Figure 8.** Carbon dioxide concentration on Au/TiO₂ photocatalysts as a function of irradiation time obtained during photocatalytic oxidation of cyclohexanone; reaction temperature: 100 °C.

nanoparticles. An apposite behaviour was obtained for cyclohexanone. This indicates that cyclohexanol is preferentially adsorbed on Au species. Cyclohexanone is instead very weakly adsorbed on catalysts surface and is likely to be displaced from the surfaces by the cyclohexane reactant or by cyclohexanol. Finally, as indicated above, cyclohexanol is adsorbed in larger amount than the cyclohexane, so in the cyclohexanol conversion tests (Figure 7), the changing in the selectivity are more evident. Adsorption ability of the catalyst has great influence on the results of the reaction, and the tests, despite at the same initial concentration of cyclohexanol and cyclohexane are not quantitatively comparable.

In summary, the results of photocatalytic tests with together those ones of dark adsorption experiments, evidenced the importance of Au in the activation of C-H bond in the cyclohexane partial oxidation to cyclohexanol and subsequently on the cyclohexanone formation. Very important issue is that the Au/TiO₂ photocatalysts resulted in different selectivity in the photocatalytic partial oxidation of cyclohexane that have to be ascribed to the ability of photocatalyst to control surface reactions modifying adsorption-desorption equilibria of reagents, reaction inter-

mediates, and products. However, since adsorption-desorption equilibria take part into the overall photo-reaction mechanism, the temperature of the photo-reaction plays an important role in the Au/TiO₂ photoreactivity. For these kind of photocatalysts, at increasing the gold content, is enhanced the production and the accumulation of cyclohexanol at the interfaces between the gold nanoparticles and the titania surface and, consequently, the further oxidation to cyclohexanone by the photoexcited Au nanoparticles is promoted (as shown in Figure 7).

Conclusions

Gas phase photocatalytic partial oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone was studied on gold based catalysts. Au/TiO₂ prepared by photodeposition on sol-gel TiO₂ appeared very effective photocatalysts for this reaction. The reaction temperature was a key parameter to reach the stability of the products formation, i.e. the stability of photocatalyst for the partial oxidation reactions. In fact, the strong deactivation of catalysts was avoided by carrying out the process at 100 °C, since the desorption rate of products, in particular of cyclohexanone, was enhanced avoiding their accumulation and further oxidation to CO₂ on catalyst surface. At 100 °C, the photoactivity of these materials depended strongly on gold and titania properties, such as particle size, while the products selectivity was correlated to the gold loading. By increasing Au content up to 2 wt%, selectivity to cyclohexanone increased to 80% while the cyclohexanol selectivity was the highest for a gold nominal content of 0.5 wt%. CO₂ was detected the only secondary product. So, by finely tuning of the Au content, it is realized the promotion of the cyclohexanol or cyclohexanone formation. Moreover by changing the gold content a change in selectivity is obtained, giving opportunities to obtain both cyclohexanol and cyclohexanone. These promising results evidenced that Au/TiO₂ catalysts are very effective materials for the synthesis of cyclohexanone and cyclohexanol in gas-phase by photocatalysis at very low reaction

temperatures and without the additional step of catalyst recovering, instead necessary in the classical partial oxidation of cyclohexane in liquid phase. In conclusion, the photocatalytic process resulted really important as alternative method for the production of organic compounds with high added value.

Acknowledgements

This research was financed by the Spanish Ministerio Ciencia e Innovación (Project Ref. CTQ2011-26617-C03-02). J.J. Murcia thanks CSIC for the concession of a JAE grant and for financing the short stay No. 2011ESTCSIC – 6717.

The authors should also thank Lampugnani Sandblasting HI-TECH for the provision of the glass spheres used in this work.

References

- (1) Friedmann, D.; Mendive, C.; Bahnemann, D. *Appl. Catal. B* **2010**, *99*, 398-406.
- (2) Sannino, D.; Vaiano, V.; Ciambelli, P.; Isupova, L.A. *Catalysis Today* **2011**, *161*, 255-259.
- (3) Sannino, D.; Vaiano, V.; Ciambelli, P.; Isupova, L.A. *J. Adv. Oxid. Technol.* **2012**, *15*(2), 294-300.
- (4) Sannino, D.; Vaiano, V.; Isupova, L.A.; Ciambelli, P. *Chemical Engineering Transactions* **2011**, *25*, 1013-1018.
- (5) Sacco, O.; Stoller, M.; Vaiano, V.; Ciambelli, P.; Chianese, A.; Sannino, D. *Int. J. Photoenergy* **2012**, Article ID 626759, doi:10.1155/2012/626759..
- (6) Stoller, M.; Movassaghi, K.; Chianese, A. *Chemical Engineering Transactions* **2011**, *24*, 229-234 DOI: 10.3303/CET1124039.
- (7) De Caprariis, B.; Di Rita, M.; Stoller, M.; Verdone, N.; Chianese, A. *Chem. Eng. Sci.* **2012**, *76*, 73-80.
- (8) Stoller, M.; Miranda, L.; Chianese, A. *Chemical Engineering Transactions* **2009**, *17*, 993-998, DOI: 10.3303/CET0917166.
- (9) Mo, J.; Zhang, Y.; Xu, Q.; Lamson, J.J.; Zhao, R. *Atmos. Environ.* **2009**, *43*, 2229-2246.
- (10) Protti, S.; Fagnoni, M. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, *8*, 1499-1516.
- (11) Sannino, D.; Vaiano, V.; Ciambelli, P. *Catal. Today* **2012**, *2*, dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.07.038.
- (12) Murcia, J.J.; Hidalgo, M.C.; Navio, J.A.; Vaiano, V.; Ciambelli, P.; Sannino, D. *Int. J. Photoenergy* **2012**, Article ID 687262, doi:10.1155/2012/687262.
- (13) Ciambelli, P.; Sannino, D.; Palma, V.; Vaiano, V.; Mazzei, R.S. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, *10*, 414-418.
- (14) Ciambelli, P.; Sannino, D.; Palma, V.; Vaiano, V.; Mazzei, R.S. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, *8*, 699-704.
- (15) Palmisano, G.; García-López, E.; Marci, G.; Loddo, V.; Yurdakal, S.; Augugliaro, V.; Palmisano, L. *Chem. Comm.* **2010**, *38*, 7074-7089.
- (16) Carneiro, J.T.; Savenije, T.J.; Moulijn, J.A.; Mul, G. *J. Photochem. Photobiol. A* **2011**, *217*, 2-3, 326-332.
- (17) Ide, Y.; Hattori, H.; Ogo, S.; Sadakane, M.; Sano, T. *Green Chem.* **2012**, doi: 10.1039/c2gc16594e.
- (18) Kellersohn, T. Cyclohexanol and cyclohexanone, Fifth ed., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; John Wiley & Sons, 1999.
- (19) Ciambelli, P.; Sannino, D.; Palma, V.; Vaiano, V. *PCT application* **2009**, WO2009IT00239 20090529971.
- (20) Sannino, D.; Vaiano, V.; Ciambelli, P.; Eloy, P.; Gaigneaux, E.M. *Appl. Catal. A* **2011**, *394*, 71-78.
- (21) Ciambelli, P.; Sannino, D.; Palma, V.; Vaiano, V.; Eloy, P.; Dury, F.; Gaigneaux, E.M. *Catal. Today* **2007**, *128*, 251-257.
- (22) Ciambelli, P.; Sannino, D.; Palma, V.; Vaiano, V.; Mazzei, R.S.; Eloy, P.; Gaigneaux, E.M. *Catal. Today* **2009**, *141*, 367-373.
- (23) Palma, V.; Sannino, D.; Vaiano, V.; Ciambelli, P. *Ind. Chem. Eng. Res.* **2010**, *49*(21), 10279-10286.
- (24) Ciambelli, P.; Palma, V.; Sannino, D.; Vaiano, V.; Vaccaro, S. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *172*, 453-456.
- (25) Lim, T.H.; Jeong, S.M.; Kim, S.D.; Gyenis, J. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **2000**, *134*, 209-217.
- (26) Pozzo, R.L.; Giombi, J.L.; Baltanás, M.A.; Cassano, A.E. *Catal. Today* **2000**, *62*, 175-187.
- (27) Li, X.; Chen, G.; Po-Lock, Y.; Kutal, C. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2003**, *78*, 1246-1251.
- (28) Ciambelli, P.; Palma, V.; Ruggiero, A. *Appl. Catal. B: Environmental* **2010**, *96*, 18-27.
- (29) Ciambelli, P.; Palma, V.; Ruggiero, A. *Appl. Catal. B: Environmental* **2010**, *96*, 190-197.
- (30) Palma, V.; Palo, E.; Castaldo, F.; Ciambelli, P.; Iaquaniello, G. *Chemical Engineering Transactions* **2011**, *17*, 947-952. DOI 10.3303/CET1125158.
- (31) Palma, V.; Castaldo, F.; Ciambelli, P.; Iaquaniello, G. *Clean Technol. Envir.* **2012**, *14*, 973-987 DOI 10.1007/s10098-012-0472-7.
- (32) Palma, V.; Castaldo, F.; Ciambelli, P.; Iaquaniello, G. *Utilization and Reduction Chapter 7* **2012**, 137-184.
- (33) Palma, V.; Castaldo, F.; Ciambelli, P. *Chemical Engineering Transactions* **2012**, *29*, 109-114. DOI: 10.3303/CET1229019.
- (34) Lee, S.L.; Scott, J.; Chiang, K.; Amal, R. *J. Nanopart. Res.* **2009**, *11*, 209-219.
- (35) Liotta, L.F.; Deganello, G.; Sannino, D.; Gaudino, M.C.; Ciambelli, P.; Gialanella, S. *Appl. Catal. A* **2002**, *229*(1-2), 217-227.

- (36) Smolentseva, E.; Simakov, A.; Beloshapkin, S.; Estrada, M.; Vargas, E.; Sobolev, V.; Kenzhin, R.; Fuentes, S. *Appl. Catal. B.* **2012**, 115-116, 117-128.
- (37) Hidalgo, M.C.; Murcia, J.J.; Navío, J.A.; Colón, G. *Appl. Catal. A.* **2011**, 397, 112-120.
- (38) Hidalgo, M.C.; Maicu, M.; Navío, J.A.; Colón, G. *J. Phys. Chem. C.* **2009**, 113, 12840-12847.
- (39) Iliev, V.; Tomova, D.; Bilyarska, L.; Tyuliev, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 263, 32-38.
- (40) Carneiro, J.T.; Yang, C.C.; Moma, J.A.; Moulijn, J.A.; Mul, G. *Catal. Lett.* **2009**, 129, 12-19.
- (41) Sannino, D.; Vaiano, V.; Ciambelli, P.; Hidalgo, M.C.; Murcia, J.J.; Navío, J.A. *J. Adv. Oxid. Technol.* **2012**, 15(2), 284-293.
- (42) Murcia, J.J.; Hidalgo, M.C.; Navío, J.A.; Vaiano, V.; Ciambelli, P.; Sannino, D. *Catal. Today* **2012**, doi:10.1016/j.cattod.2012.02.033.
- (43) Colón, G.; Hidalgo, M.C.; Navío, J.A. *Appl. Catal. B.* **2003**, 45, 39-50.
- (44) Gaikwad, A.V.; Verschuren, P.; Eiser, E.; Rothenberg, G.G. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, 110(35), 17437-17443.
- (45) www.uni-leipzig.de/~unifit. University of Leipzig (Germany).
- (46) Subramanian, V.; Wolf, E.E.; Kamat, P.V. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4943-4950.
- (47) Xu, Y.J.; Landon, P.; Enache, D.; Carley, A.F.; Roberts, M.W.; Hutchings, G.J. *Catal. Lett.* **2005**, 101(3-4).
- (48) Maldotti, A.; Molinari, G.; Varani, M.; Lenarda, L.; Storaro, F.; Bigi, R.; Maggi, A.; Mazzacani, G. *Sartori J. Catal.* **2002**, 209, 210-216.
- (49) Li, X.; Chen, G.; Po-Lock, Y.; Kutal, C. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2003**, 78, 1246-1251.
- (50) Einaga, H.; Futamura, S.; Ibusuki, T. *Appl. Catal. B.* **2002**, 38, 215.
- (51) Ciambelli, P.; Sannino, D.; Palma, V.; Vaiano, V.; Bickley, R.I. *Appl. Catal. A.* **2008**, 349, 140-147.
- (52) Ciambelli, P.; Sannino, D.; Palma, V.; Vaiano, V. *Catal. Today* **2005**, 99, 143.
- (53) Ciambelli, P.; Sannino, D.; Palma, V.; Vaiano, V. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2005**, 155, 179.

Received for review July 31, 2012. Revised manuscript received October 5, 2012. Accepted October 11, 2012.

**BLOQUE IV. ESTUDIO FT-IR DE LA ADSORCIÓN DE COMPUESTOS
ORGÁNICOS**

CAPÍTULO 11

ADSORCIÓN DE FENOL, NARANJA DE METILO Y ETANOL SOBRE SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS M-TiO₂

11.1 INTRODUCCIÓN

La fotocatalisis heterogénea es un fenómeno que tiene lugar en la superficie de un material semiconductor, por lo tanto, el progreso de las diferentes etapas involucradas en una reacción fotocatalítica (generación de los pares electrón-hueco bajo irradiación UV, la formación de radicales altamente reactivos y la oxidación de las moléculas orgánicas a CO₂ y agua) depende de las características superficiales de este material [1-3]. El grado de hidroxilación e hidratación y la presencia de centros de adsorción son las propiedades de la superficie que condicionan en mayor medida el proceso fotocatalítico [4,5].

La eficiencia de un fotocatalizador en la oxidación de compuestos orgánicos depende no solamente de las propiedades intrínsecas de este material, sino también de otros factores como: el tipo de sustrato a oxidar y las características de adsorción del mismo sobre la superficie del material catalítico. Las interacciones entre los catalizadores y las moléculas orgánicas tienen un papel muy importante en el mecanismo general de foto-oxidación. Así, se ha reportado por ejemplo que la adsorción de un contaminante sobre la superficie del dióxido de titanio, es la etapa determinante en el proceso de foto-degradación de dicho contaminante [4-8].

En el dióxido de titanio y en los catalizadores de platino soportado en TiO₂ pueden existir tres tipos de centros de adsorción diferentes: depósitos de Pt, iones Ti⁴⁺ y grupos OH superficiales [8]; la afinidad de un sustrato dado con uno u otro sitio de adsorción puede tener una influencia considerable sobre la actividad de estos materiales. Así mismo, la adición de platino tiene diferentes efectos sobre las reacciones de degradación fotocatalítica, los cuales dependen sensiblemente de las condiciones de fotodeposición del metal; estos efectos también están ampliamente relacionados con la interacción Pt-sustrato y con las propiedades de los depósitos de Pt [9-11].

Teniendo en cuenta lo reportado en la literatura y a fin de encontrar una correlación entre las características de adsorción del fenol, el naranja de metilo y el etanol con el comportamiento observado durante las reacciones foto-oxidación de estos compuestos; en el presente trabajo se llevaron a cabo diferentes experimentos de adsorción de cada uno de los sustratos mencionados sobre los fotocatalizadores TiO₂, Pt-TiO₂ y Au-TiO₂. El estudio realizado fue de tipo cualitativo y se usó espectroscopia infrarroja (FT-IR) como técnica de análisis. En este capítulo se describen los resultados derivados del análisis por FT-IR y se analiza la influencia de las propiedades fisicoquímicas del TiO₂ puro y metalizado sobre la afinidad de cada sustrato.

11.2 ADSORCIÓN DE FENOL, NARANJA DE METILO Y ETANOL SOBRE FOTOCATALIZADORES Pt-TiO₂

11.2.1 ADSORCIÓN DE FENOL SOBRE Pt-TiO₂

En la Figura 11.1 se muestra el espectro IR del fenol en el rango entre 1700 y 1200 cm⁻¹. De acuerdo con lo reportado en la literatura y como se indica en esta figura, las bandas ubicadas a 1600, 1499 y 1473 cm⁻¹, se asignan a modos vibracionales [$\nu(\text{CC}) + [\delta(\text{CH})]$] y νCO en el anillo aromático. La banda detectada a 1368 cm⁻¹ corresponde a $\delta(\text{OH})$ y la banda ubicada en 1233 cm⁻¹ indica vibraciones νCO . Se detectaron además algunas bandas a números de onda entre 3600 y 3000 cm⁻¹ las cuales se asignan a estiramientos O-H [12,13].

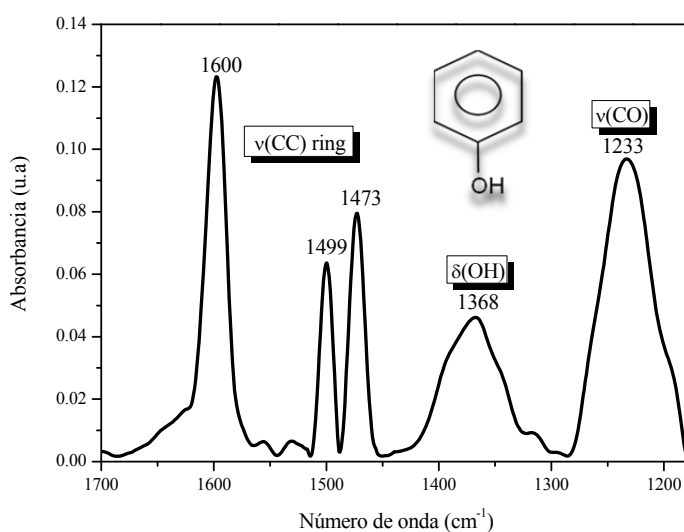


Figura 11.1. Espectro FT-IR del fenol.

11.2.1.1 Región IR entre 4000 y 2400 cm⁻¹

En la Figura 11.2 se muestran algunos espectros FT-IR seleccionados para el TiO₂ y para catalizadores Pt-TiO₂ preparados con contenidos de Pt de 0.5 y 2 wt.%, bajo una intensidad de luz incidente de 60 W/m² y 120 min de tiempo de irradiación. No se incluyen los espectros obtenidos para la serie de muestras platinizadas preparadas bajo una intensidad de luz mayor (140 W/m²); sin embargo estos materiales presentaron una tendencia similar a la que se describe a continuación para las muestras preparadas a 60 W/m².

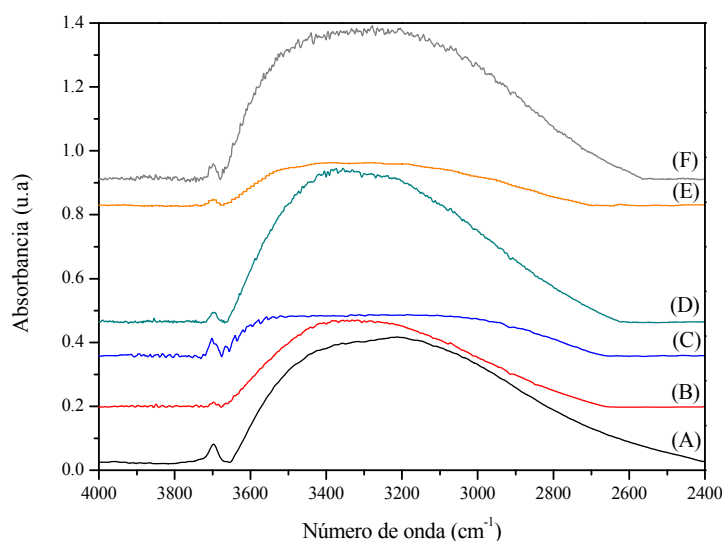


Figura 11.2. Adsorción de Fenol sobre fotocatalizadores TiO₂ y Pt-TiO₂ preparados a 60 W/m². (A) TiO₂; (B) TiO₂ + Fenol; (C) 0.5 wt.% Pt-TiO₂; (D) 0.5 wt.% Pt-TiO₂ + Fenol; (E) 2 wt.% Pt-TiO₂; (F) 2 wt.% Pt-TiO₂ + Fenol.

En la Figura 11.2 se presenta una comparación entre los espectros IR de los fotocatalizadores sin modificar y los obtenidos después de la impregnación con fenol. Como se puede observar, la impregnación de las muestras con este sustrato produce algunas modificaciones en la intensidad relativa y en la amplitud de las bandas IR en la región comprendida entre 4000 y 2400 cm⁻¹.

En el espectro del TiO₂ se evidencia que la intensidad relativa de las bandas asignadas a los grupos hidroxilo aislados (3698 cm⁻¹) e hidroxilo H-enlazados (región entre 3500 y 2400 cm⁻¹) disminuye como consecuencia de la impregnación con fenol; este efecto es más acusado en el caso de los grupos OH aislados.

En las muestras platinizadas se observó una tendencia diferente respecto de la observada para el TiO₂; ya que la impregnación con fenol no produce una modificación

significativa en la intensidad de la banda correspondiente a los grupos hidroxilo aislados (3698 cm⁻¹). Lo anterior pone de manifiesto que en los fotocatalizadores Pt-TiO₂ existen centros de adsorción de fenol diferentes respecto al TiO₂, probablemente en las muestras metalizadas los átomos de Pt superficiales actúan como centros de adsorción para esta molécula.

Por otra parte, cómo se observa en la Figura 11.2, a diferencia del TiO₂, en los espectros de los materiales Pt-TiO₂ es evidente que la adsorción del fenol produce un aumento en la intensidad relativa y a la vez una ligera disminución en la amplitud de la banda correspondiente a la región de los grupos hidroxilo H-enlazados y del agua adsorbida (3500 y 2400 cm⁻¹). El aumento en la intensidad relativa de las bandas en la región entre 3500 y 2400 cm⁻¹ se puede atribuir a la adsorción del agua sobre el catalizador durante los experimentos de adsorción. Esto indica que existe una diferencia importante en la labilidad de estas bandas en relación a la adsorción de agua sobre el TiO₂ sin modificar y platinizado.

11.2.1.2 Región IR entre 1700 y 1200 cm⁻¹

En el espectro de referencia del fenol (Figura 11.1) se observan bandas ubicadas a 1600, 1499 y 1473 cm⁻¹ atribuidas a las vibraciones $\nu(\text{CC}) + [\delta(\text{CH})]$ y una banda correspondiente a la vibración δOH a 1368 cm⁻¹.

En los espectros de adsorción del fenol sobre los fotocatalizadores TiO₂ y Pt-TiO₂ (Figura 11.3), sólo se observan dos bandas ubicadas a 1589 y 1485 cm⁻¹, las cuales se encuentran desplazadas respecto de la posición observada en el espectro del fenol puro. Por su parte, la banda atribuida a la vibración νCO se encuentra desplazada 29 cm⁻¹ respecto a la banda de referencia del fenol (1262 frente a 1233 cm⁻¹). En el espectro de interacción del fenol con todos los catalizadores evaluados se observa que la banda atribuida a la vibración δOH desaparece. Estos resultados permiten establecer que la interacción del fenol con la superficie de los catalizadores analizados tiene lugar a través de la formación de especies de fenolatos fuertemente adsorbidos.

Así mismo, hay que destacar que la anchura e intensidad relativa de la banda ubicada a ~1262 cm⁻¹ es diferente en los catalizadores Pt-TiO₂ comparada con el TiO₂ sin metalizar. En la Figura 11.3 (A), también se observa que hay un cambio importante en la intensidad relativa de la banda en mención en los catalizadores 0.5 wt.% Pt-TiO₂, lo cual es más evidente en el catalizador preparado con 240 min de tiempo de

irradiación. Estas modificaciones respecto al TiO₂ sin platinizar indicarían que en estos catalizadores está teniendo lugar una interacción simultánea del fenol con los átomos de Ti superficiales y los de platino, probablemente mediante la formación de especies de fenolatos de tipo bidentado como se ilustra en la Figura 11.3 (A). Estos resultados se encuentran de acuerdo con lo reportado por Popov y Robert *et al.* [6,12].

El comportamiento descrito anteriormente permitiría afirmar que inicialmente la molécula de fenol interacciona con la superficie del TiO₂ a través de la formación de las especies de fenolatos; con la adición de platino los fenolatos pueden localizarse preferencialmente sobre los depósitos de metal, lo cual favorece la interacción del fenol con los catalizadores Pt-TiO₂.

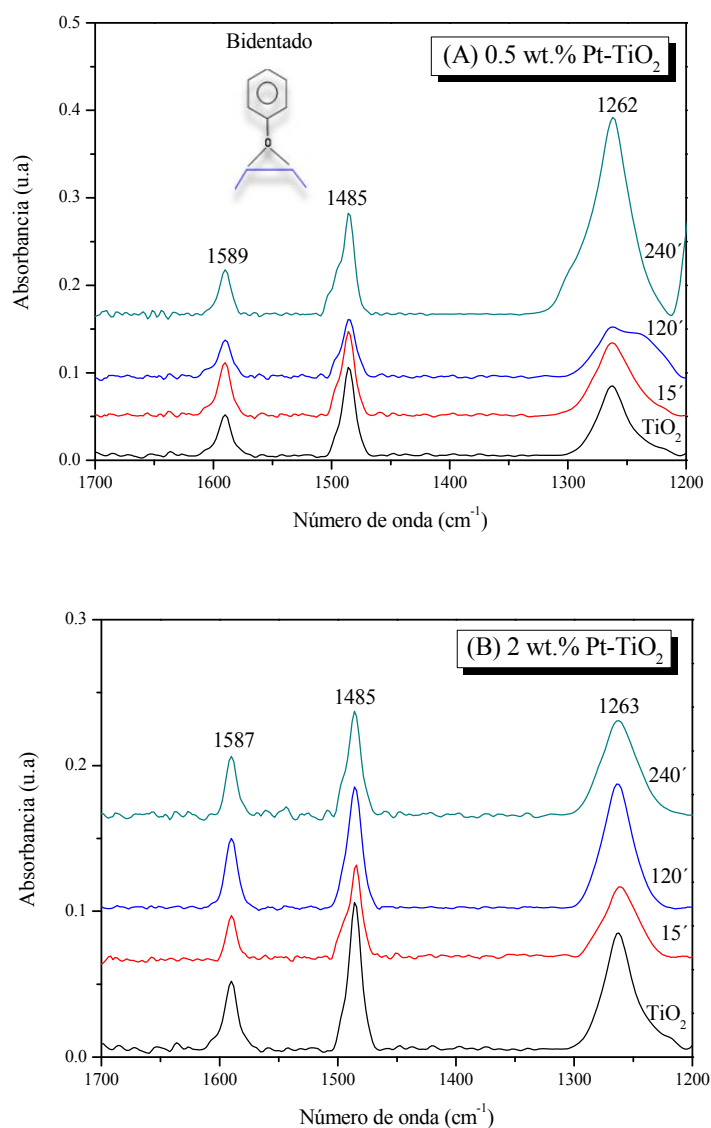


Figura 11.3. Adsorción de fenol sobre fotocatalizadores TiO₂ y Pt-TiO₂ preparados a 60 W/m², con contenidos de metal de 0.5 y 2 wt.% y tiempos de irradiación de 15, 120 y 240 min.

Por otra parte, es evidente que las bandas de adsorción del fenol son claramente más intensas en la serie de catalizadores 0.5 wt.% Pt-TiO₂ que en los catalizadores preparados con 2 wt.% de contenido nominal de Pt. De igual manera, la intensidad de las bandas de adsorción en la serie preparada a 140 W/m² (Figura 11.4), es menor comparada con la serie obtenida con una intensidad de luz más baja.

Esta comparación cualitativa basada en la intensidad relativa de las bandas IR en los diferentes espectros, permitiría afirmar que interacción del fenol se ve mayormente favorecida sobre los catalizadores 0.5 wt.% Pt-TiO₂ preparados bajo una intensidad de luz de 60 W/m².

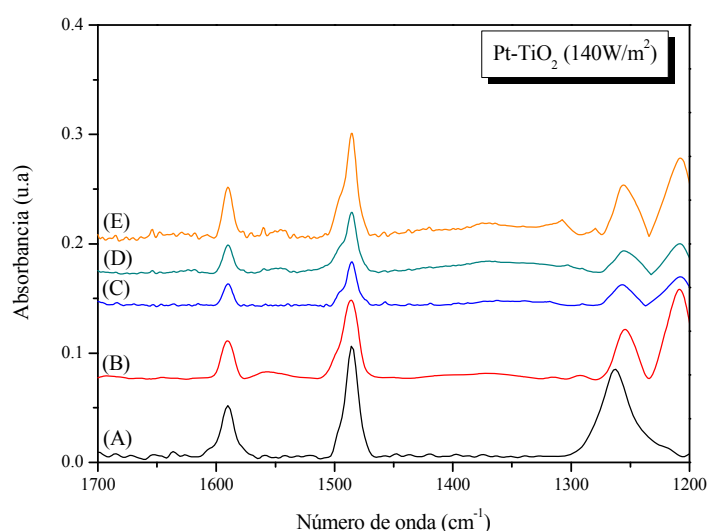


Figura 11.4. Adsorción de fenol sobre los fotocatalizadores TiO₂ y Pt-TiO₂ preparados a 140 W/m². (A) TiO₂; 0.5 wt.% Pt-TiO₂ (B) 15 min y (C) 120 min; 2 wt.% Pt-TiO₂ (D) 15 min y (E) 120 min.

11.2.1.3 Relación entre las propiedades físico-químicas de los sistemas fotocatalíticos Pt-TiO₂ y la adsorción de Fenol

En este apartado se analizará la relación que existe entre las propiedades físico-químicas de los diferentes materiales analizados y el comportamiento observado durante la adsorción del fenol sobre la superficie de estos materiales. Las propiedades del TiO₂ y de los sistemas Pt-TiO₂ se describieron y analizaron detalladamente en el Capítulo 3, a continuación se hará mención a las características más importantes de estos materiales.

11.2.1.3.1. Hidroxilación superficial

Se encontró que el contenido de grupos hidroxilo aislados y H-enlazados presentes en la superficie del TiO₂ disminuye con la adición de platino; siendo los

catalizadores preparados con un contenido nominal de Pt de 0.5 wt.% y bajo una intensidad de luz de 60W/m², los que presentan el menor grado de hidroxilación en su superficie (Capítulo 3, sección 3.2.1.9.1). Los experimentos de adsorción realizados, permitieron observar que existe una mayor interacción del fenol con estos catalizadores; lo anterior indica que en la adsorción del fenol están involucrados no solo los grupos hidroxilo superficiales sino también otros centros de adsorción presentes en la superficie.

11.2.1.3.2. Tamaño y distribución de las partículas de Pt

Los ensayos de adsorción indicaron que el fenol interacciona con la superficie de los materiales analizados a través de la formación de especies de fenolatos fuertemente adsorbidos; se encontró también que esta interacción se ve favorecida sobre los catalizadores 0.5 wt.% Pt-TiO₂ de la serie preparada con menor intensidad de luz (60 W/m²). El análisis realizado por microscopías SEM y TEM, indicó que los fotocatalizadores de esta serie presentan una mayor dispersión y un menor tamaño de partícula de Pt, comparados con las muestras obtenidas con mayor contenido de metal e intensidad de luz (Capítulo 3, secciones 3.2.1.6 y 3.2.1.7).

Los anteriores resultados, pueden indicar que las partículas de Pt actúan como centros de adsorción para el fenol; así, la presencia de un gran número de partículas de Pt distribuidas homogéneamente sobre la superficie del TiO₂ es uno de los factores que favorecen la interacción fenol-catalizador a través de la formación de las especies de fenolatos. Por el contrario, la agregación de las partículas metálicas observada en los catalizadores 2 wt.% Pt-TiO₂ hace que exista un menor número de partículas metálicas disponibles para interactuar con las especies de fenolatos.

11.2.1.3.3. Centros ácidos de Brønsted y Lewis

El fenómeno de adsorción del fenol sobre sílice y alúmina ha sido ampliamente estudiado por Popov *et al.* [12]; estos autores han encontrado que la adsorción del fenol se encuentra estrechamente relacionada con las propiedades ácido-base de estos óxidos. Se ha demostrado que el fenol interactúa con la sílice a través de enlaces de hidrógeno; en contraste, el fenol se disocia sobre los pares ácido-base presentes en la alúmina, lo que lleva a la formación de las especies de fenolatos fuertemente adsorbidas.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el presente trabajo, se puede decir que el mecanismo de adsorción de fenol sobre el TiO₂ puro y platinizado es similar

al que ha sido propuesto para la alúmina por Popov *et al.* Lo anterior se puede sustentar de la siguiente manera: en primer lugar, en el presente trabajo se observó que el TiO₂ y los catalizadores Pt-TiO₂ presentan centros ácidos de Brönted y Lewis (Capítulo 3, sección 3.2.1.9.3). Por otra parte, el desplazamiento de las bandas IR observadas durante los ensayos de adsorción de fenol pone de manifiesto la fuerza ácida de los fotocatalizadores analizados. Finalmente, el fenol interacciona con los materiales analizados mediante la formación de especies de fenolatos, lo cual estaría relacionado con la acidez superficial de los fotocatalizadores TiO₂ y Pt-TiO₂ según lo expuesto por Popov *et al.*

11.2.1.4 Adsorción del sustrato Vs actividad fotocatalítica de los sistemas Pt-TiO₂ en la foto-degradación de fenol

En el presente trabajo de investigación se ha encontrado que la fotodeposición de platino permite mejorar significativamente la actividad fotocatalítica del TiO₂ (Capítulo 4), este comportamiento podría explicarse teniendo en cuenta que en las muestras platinizadas existe una mayor interacción del fenol. Resultados similares han sido reportados por Vorontsov *et al.* [9] quienes han encontrado que existe una fuerte adsorción de las moléculas orgánicas sobre los fotocatalizadores Pt-TiO₂ comparada con el TiO₂ sin metalizar.

Adicionalmente, se observó que los catalizadores Pt-TiO₂ de la serie preparada con 0.5 wt.% de contenido nominal de platino y una intensidad de luz de 60 W/m² presentan la mejor actividad en la degradación fotocatalítica de fenol, esto podría correlacionarse hecho de que la molécula de fenol se interacciona preferencialmente con los catalizadores de esta serie. Una mejor interacción del fenol contribuye a que exista una mayor disponibilidad de este sustrato sobre la superficie del material catalítico, lo que favorece su foto-degradación.

Por otra parte, para comprender aún mejor comportamiento fotocatalítico observado, es importante hacer mención a las características intrínsecas del fenol. El fenol es una molécula de tipo aromático cuya reactividad está influenciada por la presencia del grupo sustituyente OH, el cual puede actuar como grupo activante con efecto resonante. En un proceso de sustitución electrofílica aromática, el grupo OH puede ceder densidad electrónica al anillo aromático; como consecuencia de esto la energía de activación disminuye, incrementando así la velocidad global de la reacción [14,15]. Considerando esta perspectiva, es posible pensar que en la reacción de foto-

degradación de fenol sobre los catalizadores analizados puede tener lugar una sustitución electrofílica aromática. Esta hipótesis estaría sustentada por las siguientes observaciones: (i) la banda IR asignada a $\nu(\text{CO})$ que se encuentra localizada 1233 cm^{-1} en el espectro del fenol puro, se desplaza hacia números de onda mayores en los espectros de adsorción de fenol sobre los catalizadores analizados; también se ha observado que la presencia de Pt en los catalizadores cambia la anchura e intensidad relativa de esta banda (Figura 11.3). El desplazamiento de la banda a 1233 cm^{-1} se puede atribuir a una mayor transferencia electrónica en estos catalizadores. (ii) En el presente estudio se ha puesto de manifiesto que en las muestras analizadas los centros de Lewis, Brönsted y de ruptura presentan una distribución diferente; este hecho justificaría las modificaciones de electrodonación observadas. (iii) También se ha observado que la adsorción del fenol produce modificaciones importantes en la distribución de los grupos hidroxilo presentes en la superficie de los catalizadores analizados. La magnitud de estas modificaciones es diferente si se considera el TiO₂ y los catalizadores Pt-TiO₂. Se ha indicado que los grupos hidroxilo H-enlazados parecen más lábiles en los catalizadores platinizados, lo que facilitaría el acceso del fenol a la superficie del catalizador y por consiguiente permitiría una mayor o diferente interacción de este sustrato con los materiales analizados.

11.2.2 ADSORCIÓN DE NARANJA DE METILO (MO) SOBRE Pt-TiO₂

El espectro infrarrojo del MO (Figura 11.7) presenta bandas ubicadas a ~ 1606 y 1519 cm^{-1} , atribuidas a vibraciones $\nu(\text{CC})$ de los anillos aromáticos; a 1445 y 1418 cm^{-1} asignadas a las vibraciones $\nu(\text{CH}_3)$, y la ubicada a 1366 cm^{-1} que es atribuida a la vibración $\nu(\text{N}=\text{N})$ del grupo azo [23]. Las bandas detectadas en el rango entre 1250 y 1000 cm^{-1} se asignan a grupos sulfato o sulfonato (SO_3^-).

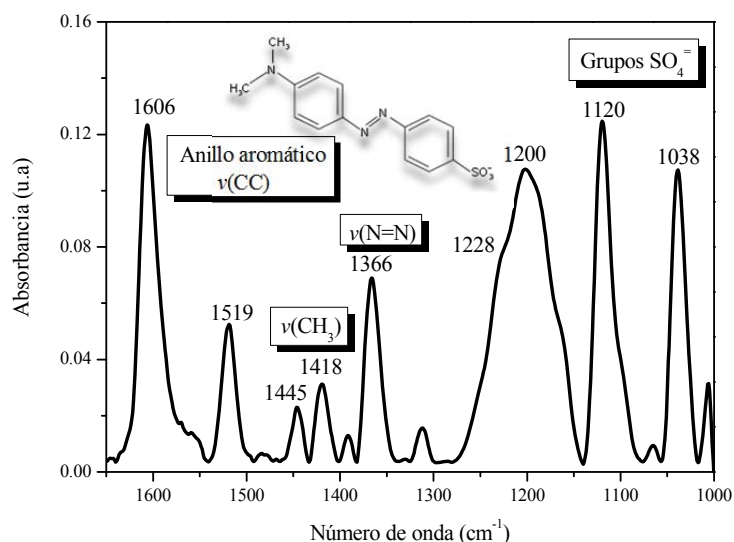
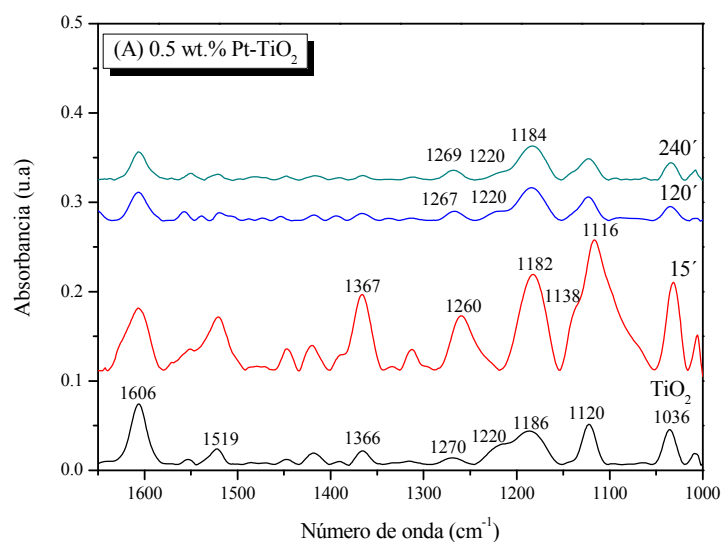


Figura 11.7. Espectro FT-IR del naranja de metilo.

En los espectros FT-IR obtenidos después de la impregnación de los diferentes fotocatalizadores con naranja de metilo fue posible identificar todas las bandas características de este colorante. Como se puede observar en la Figura 11.8 (A), hay un ligero aumento en la intensidad relativa de la bandas de adsorción de MO sobre el catalizador 0.5 wt.% Pt-TiO₂ preparado a 60 W/m² y con un tiempo de irradiación de 15 min, lo que indicaría que existe una mayor interacción del MO sobre este catalizador. En la serie de catalizadores preparados con 2 wt.% de contenido nominal de Pt (Figura 11.8 (B)), la intensidad relativa de las bandas IR es muy similar a la observada para el TiO₂.



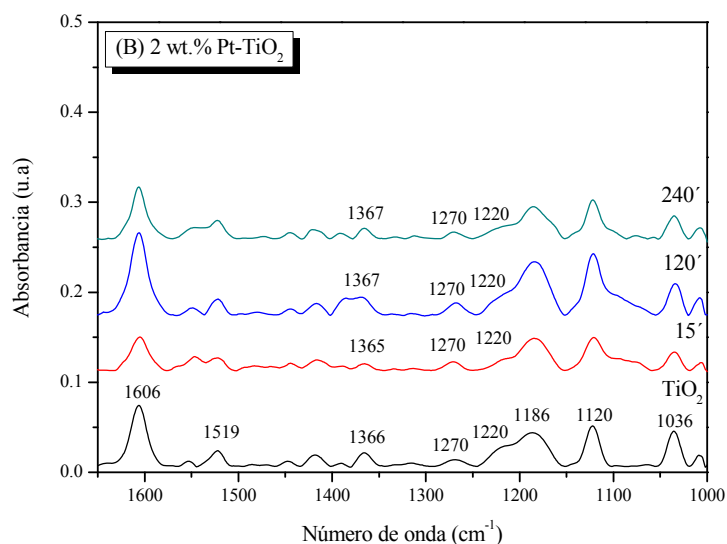


Figura 11.8. Adsorción de MO sobre fotocatalizadores TiO₂ y Pt-TiO₂ preparados a 60 W/m², con 0.5 y 2 wt.% de contenido nominal de Pt y el tiempos de irradiación de 15, 120 y 240 min.

En el caso de la serie de catalizadores preparados a 140 W/m² (Figura 11.9), la intensidad de las bandas de adsorción del MO sobre el TiO₂ es menor que en los catalizadores 0.5 wt.% Pt-TiO₂; se observa también que la intensidad de las bandas disminuye significativamente al aumentar el contenido de Pt.

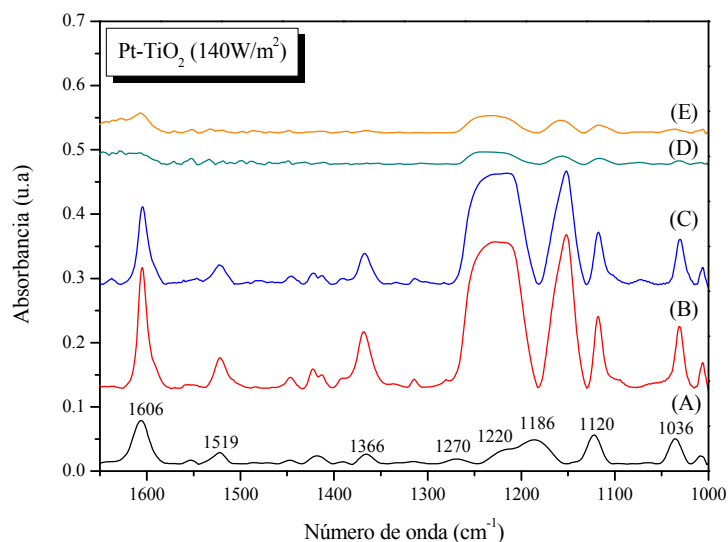


Figura 11.9. Adsorción de MO sobre fotocatalizadores TiO₂ y Pt-TiO₂ preparados a 140 W/m². (A) TiO₂; 0.5 wt.% Pt-TiO₂ (B) 15 min y (C) 120 min; 2 wt.% Pt-TiO₂ (D) 15 min y (E) 120 min.

En la molécula MO existen diferentes grupos sustituyentes tales como el grupo azo (R-N=N-R), el grupo amino (CH₃-N-CH₃) o el grupo sulfonato (SO₃⁻) (Figura 11.7), a través de los cuales el colorante puede interaccionar con la superficie de los fotocatalizadores. Los experimentos realizados en el presente estudio permitieron observar que la adsorción MO sobre el TiO₂ da lugar principalmente a la disminución en la intensidad relativa de la banda atribuida a la vibración ν N=N (1367 cm⁻¹) [23]; lo que indicaría que la molécula de MO se adsorbe sobre el catalizador a través de la interacción del grupo azo (R-N=N-R) con las especies de Ti⁺⁴ en la superficie del TiO₂. Es importante destacar que la disminución en intensidad de la banda atribuida a la vibración ν N=N parece mayor al aumentar el contenido de Pt y el tiempo de irradiación con el que fueron preparados los catalizadores. La interacción a través del grupo azo se vería favorecida frente a una posible interacción a través del grupo amino, ya que el doble enlace (N=N) del grupo azo aporta una alta densidad electrónica. Sin embargo, tampoco se puede descartar que la molécula de colorante interaccione con la superficie del catalizador a través del grupo SO₃⁻; dado que se observan modificaciones en el número de onda de estas bandas (región entre 1200 y 1000 cm⁻¹). Sin embargo, determinar con exactitud las modificaciones de estas bandas, es difícil ya que estos catalizadores también presentan sulfatos adsorbidos en la superficie.

Por otra parte, se encontró que la fotodeposición de diferentes contenidos de Pt, da lugar a una interacción diferente entre la molécula de MO y la superficie de los catalizadores analizados. Así, como se observó en la Figura 11.8 (A), inicialmente en el espectro del TiO₂ se identifica la banda ubicada a 1270 cm⁻¹; con la fotodeposición de 0.5 wt.% de contenido nominal de Pt se produce un desplazamiento de esta banda hacia menores números de onda menores (1260 – 1267 cm⁻¹). De manera opuesta a lo observado en la serie de catalizadores 0.5 wt.%, se encontró que el aumento en el contenido de metal hasta 2 wt.%, no modifica de manera significativa la interacción del MO con el TiO₂, ya que la banda a 1270 cm⁻¹ permanece en la misma posición, tampoco se observaron cambios debidos al aumento tiempo de irradiación usado para la preparación de los catalizadores 2 wt.% Pt-TiO₂.

En la serie de catalizadores preparada a 140 W/m² (Figura 11.9), no se detectó la banda ubicada a 1270 cm⁻¹, es posible que esta banda se encuentre solapada por las bandas de gran intensidad observadas en el rango de 1300 a 1100 cm⁻¹. En esta serie de catalizadores se observa que la intensidad de las bandas IR disminuye

significativamente con el aumento en el contenido de metal, esto puede indicar que existe una menor interacción del MO con estos materiales.

11.2.2.1 Relación entre las propiedades de los sistemas fotocatalíticos Pt-TiO₂ y la adsorción del MO

11.2.2.1.1 Contenido de platino y tamaño de partícula

Se encontró que la fotodeposición de platino tiene una gran influencia sobre la interacción de la molécula de naranja de metilo con el TiO₂; así mismo el contenido de Pt es un factor que puede condicionar esta interacción y por lo tanto ser determinante en la adsorción del colorante sobre la superficie de este óxido.

Como se explicó anteriormente, el MO se adsorbe sobre el TiO₂ a través de la interacción grupo azo-Ti⁺⁴, lo que se evidenció dada la disminución de la intensidad relativa de la banda ubicada a 1366 cm⁻¹. La fotodeposición de 0.5 wt.% de Pt bajo una intensidad de luz de 60 W/m² modifica de manera importante la interacción del MO sobre el TiO₂; sin embargo el aumento en el contenido de metal (2 wt.%), al parecer no afecta la adsorción del MO o el tipo de interacción de este colorante con la superficie del TiO₂.

El comportamiento descrito anteriormente, se podría correlacionar con el tamaño y la distribución de las partículas de Pt en cada serie de catalizadores analizada; ya que según se encontró en los análisis por TEM (Capítulo 3, sección 3.2.1.7), los catalizadores de la serie preparada con una intensidad de luz de 60 W/m² y 0.5 wt.% presentan un tamaño de partícula mucho menor y una distribución muy homogénea de las partículas de Pt. Se puede decir que en esta serie de catalizadores el gran número de partículas de Pt distribuidas sobre la superficie del TiO₂ puede obstaculizar en cierta medida la interacción del MO con este óxido. En el caso de la serie de catalizadores preparados con mayor contenido de metal, se observó que hay una gran agregación de las partículas de Pt, esto hace que exista un número de depósitos de metal mucho menor sobre la superficie del TiO₂; permitiendo así que molécula de MO se localice preferencialmente sobre la fracción de TiO₂ no cubierta por depósitos de Pt a través de la interacción azo-Ti⁺⁴.

Por otra parte, si se analiza el comportamiento observado en la serie de catalizadores preparados con alta intensidad de luz (140 W/m²), es evidente que el aumento en la intensidad de la luz y en el contenido de metal lleva a una menor

interacción del MO sobre el TiO₂, lo cual podría ser debido a la obstrucción de la superficie de este óxido como consecuencia de la presencia de aglomerados de partículas de Pt de gran tamaño. Lo anterior indicaría que existe un contenido máximo de Pt que puede ser fotodepositado sobre el TiO₂, después de este máximo, la adición de metal puede tener un efecto negativo sobre la adsorción del colorante.

11.2.2.1.2 Centros ácidos de Brönsted y Lewis

A través del estudio FT-IR de la adsorción de NH₃ sobre el TiO₂ y sobre los catalizadores Pt-TiO₂ fue posible comprobar la presencia de centros de Brönsted y Lewis, lo que indica el carácter ácido de estos materiales (Capítulo 3, sección 3.2.1.9.3). La acidez superficial de los catalizadores analizados puede favorecer la interacción de la molécula de MO con la superficie de los mismos a través del grupo azo (R-N=N-R); ya que el doble enlace N=N se puede comportar como una base fuerte, la cual interactúa más fácilmente con los centros ácidos presentes en los fotocatalizadores evaluados.

La disminución en la adsorción del MO sobre los catalizadores 2 wt.% Pt preparados a 140 W/m², se podría explicar teniendo en cuenta que estos materiales presentan un carácter ácido ligeramente menor que los materiales de la serie preparada a 60 W/m² (Capítulo 3, sección 3.2.1.9.3).

11.2.2.2 Relación entre la adsorción de MO y la actividad fotocatalítica de los sistemas Pt-TiO₂

Los ensayos de adsorción del MO sobre los diferentes fotocatalizadores permitieron establecer que la fotodeposición de 0.5 wt.% de platino a 60 W/m² afecta la interacción de MO con el dióxido de titanio; esto se debe principalmente al cubrimiento de la superficie del TiO₂ por las partículas metálicas.

En los fotocatalizadores preparados con mayor contenido de metal y baja intensidad de luz se observó que la interacción MO-TiO₂ no se ve afectada de manera significativa. Estos catalizadores presentan un tamaño de depósito de Pt superior comparado con la serie 0.5 wt.% Pt-TiO₂, lo mismo que una distribución bastante heterogénea de estos depósitos. Estas observaciones indican que como consecuencia de la agregación de las partículas de Pt, estaría disponible una mayor fracción de la superficie del TiO₂, lo que permite una mejor interacción de la molécula de MO con este catalizador.

Por otra parte, en el presente trabajo de investigación se encontró que la actividad fotocatalítica del TiO₂ en la degradación de MO se puede mejorar a través de la fotodeposición de platino. De igual manera se observó que el contenido de Pt tiene una marcada influencia sobre la actividad de los materiales Pt-TiO₂ obtenidos. Así, los catalizadores Pt-TiO₂ preparados con un contenido nominal de Pt de 2 wt.% y una intensidad de luz de 60 W/m², presentan una actividad fotocatalítica significativamente mayor en la reacción de degradación de MO comparada con la obtenida sobre los catalizadores preparados con menor contenido de platino (Capítulo 4).

El comportamiento observado, se puede explicar teniendo en cuenta que las partículas de Pt actúan como colectores de electrones, inhibiendo la recombinación de los pares electrón-hueco, lo que permite aumentar la fotoactividad del TiO₂. Adicionalmente, los experimentos de adsorción del MO permitieron establecer que en los catalizadores preparados con un contenido de platino de 2 wt.% y bajo una intensidad de luz de 60 W/m² existe una mejor interacción de la molécula de colorante con la superficie de estos materiales. El efecto conjunto entre una menor recombinación de las cargas fotogeneradas y una mayor interacción del sustrato, sería responsable del aumento en la actividad de los fotocatalizadores Pt-TiO₂.

11.2.3 ADSORCIÓN DE ETANOL SOBRE Pt-TiO₂

11.2.3.1 Región IR entre 4000 y 2400 cm⁻¹

En la Figura 11.10 se muestra el espectro IR del etanol puro en la región entre 4000 y 2400 cm⁻¹ y se indica la posición de las diferentes bandas y los modos vibracionales a los cuales se asigna cada una.

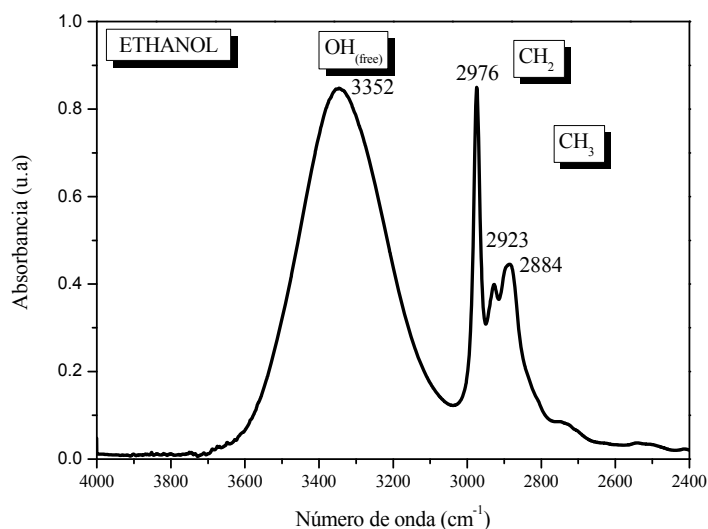


Figura 11.10. Espectro IR del etanol.

En las Figuras 11.11 y 11.12 se presenta una comparación entre los espectros de los catalizadores TiO₂ y Pt-TiO₂ obtenidos antes y después de la impregnación con etanol. Como se puede observar, la adsorción de etanol sobre los catalizadores analizados se caracteriza por la presencia de tres bandas IR ubicadas a 2976 cm⁻¹, 2938 cm⁻¹ y 2884 cm⁻¹, estas bandas se asignan a modos vibracionales $\nu_{as}(\text{CH}_3)$, $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ y $\nu_s(\text{CH}_3)$ respectivamente [17].

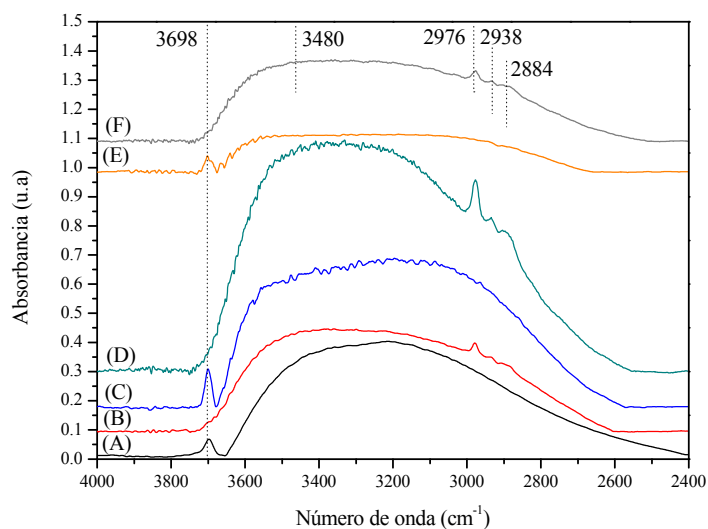


Figura 11.11. Adsorción de etanol sobre los fotocatalizadores TiO₂ y Pt-TiO₂ preparados a 60 W/m² con un contenido nominal de Pt de 0.5 wt.%, y tiempos de irradiación de 15 y 120 min. (A) TiO₂; (B) TiO₂ + EtOH; (C) Pt-TiO₂ (15min); (D) Pt-TiO₂ (15min)+EtOH; (E) Pt-TiO₂ (120 min); (F) Pt-TiO₂ (120 min)+EtOH.

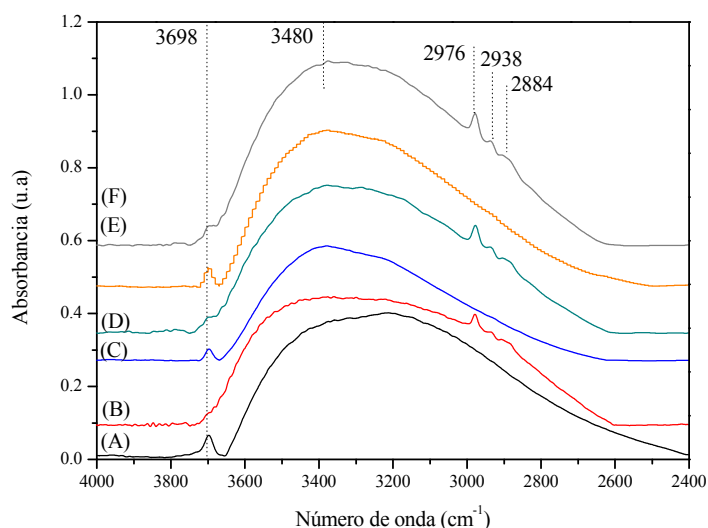


Figura 11.12. Adsorción de etanol sobre los fotocatalizadores TiO₂ y Pt-TiO₂ preparados a 140 W/m² con un contenido nominal de Pt de 0.5 wt.%, y tiempos de irradiación de 15 y 120 min. (A) TiO₂; (B) TiO₂ + EtOH; (C) Pt-TiO₂ (15 min); (D) Pt-TiO₂ (15 min)+EtOH; (E) Pt-TiO₂ (120 min); (F) Pt-TiO₂ (120 min)+EtOH.

11.2.3.1.1 Relación entre la hidroxilación superficial de los materiales catalíticos y la adsorción de etanol

La adsorción de etanol sobre el TiO₂ se da a través de la formación de especies etoxi las cuales pueden estar unidas a átomos de Ti en la superficie; también se ha reportado que el etanol puede interaccionar con el TiO₂ a través de los grupos hidroxilo superficiales [17-21]. En el presente estudio fue posible comprobar que la interacción del etanol con la superficie del TiO₂ y de los catalizadores Pt-TiO₂ tiene lugar sobre los centros donde se encuentran localizados los grupos hidroxilo superficiales. Esta afirmación se sustenta en las siguientes observaciones:

(i) En la Figura 11.11, se observa que la banda centrada a 3698 cm⁻¹ (grupos hidroxilo aislados), desaparece completamente después de la impregnación del etanol sobre el TiO₂ y los catalizadores Pt-TiO₂ preparados con 60 W/m². En el caso de la serie de catalizadores preparados con una intensidad de luz mayor (Figura 11.12) los cambios debidos a la adsorción de etanol son menos evidentes.

(ii) La adsorción de etanol sobre los catalizadores Pt-TiO₂, produce algunas variaciones en la intensidad y la amplitud de las bandas ubicadas en la región correspondiente a los grupos hidroxilo H-enlazados (3600 – 3200 cm⁻¹). El cambio que resulta más notorio es el desarrollo de una banda a 3480 cm⁻¹, esta banda presenta una mayor intensidad comparada con la que se observa en los espectros de los catalizadores

originales. Esta tendencia se observó en las dos series de catalizadores analizadas (60 y 140 W/m²).

11.2.3.2 Región IR entre 1600 y 1000 cm⁻¹

En la Figura 11.13 se presenta el espectro IR del etanol puro, en el cual se pueden identificar claramente 5 bandas correspondientes a deformaciones simétricas (s) y asimétricas (as) de los grupos CH₂ y CH₃. Estas bandas están ubicadas a 1455 cm⁻¹ (vibraciones δCH₃as + δCH₂); 1419 cm⁻¹ (δOH); 1380 cm⁻¹ (δCH₃) y 1089 y 1048 cm⁻¹ (vibraciones νC–C y νC–O) [16,21].

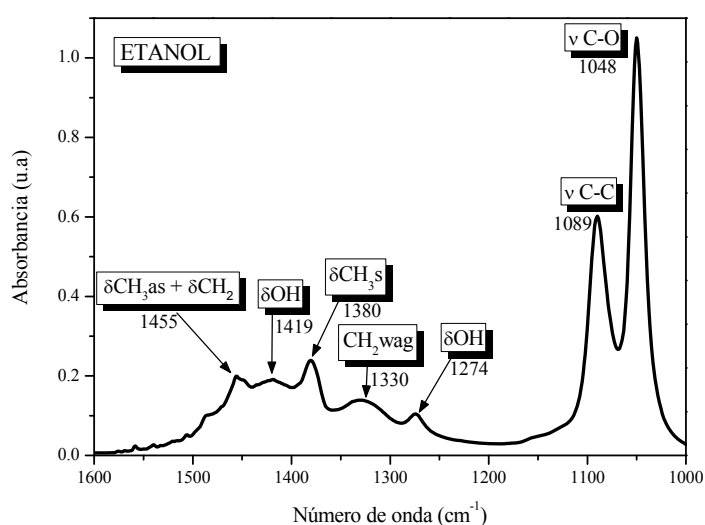


Figura 11.13. Espectro IR del Etanol.

En la Figura 11.14 se presentan los espectros IR correspondientes a la adsorción de etanol sobre los fotocatalizadores TiO₂ y 0.5 wt.% Pt-TiO₂ preparados a 60 W/m² y con tiempos de irradiación de 15 y 120 min. En general se observa que en los diferentes espectros están presentes todas las bandas características del etanol (1455, 1419, 1330, 1274 cm⁻¹); lo cual puede indicar que la interacción etanol-catalizador tiene lugar principalmente a través de enlaces de hidrógeno.

Por otra parte, es importante destacar que la intensidad relativa de las bandas observadas en el espectro correspondiente al TiO₂ es ligeramente menor que la observada en los espectros de las muestras platinizadas, esta tendencia se observó tanto en la serie de muestras preparadas a 60 como a 140 W/m² (Figura 11.15). Lo anterior indica que existe una mayor interacción del etanol con los fotocatalizadores Pt-TiO₂.

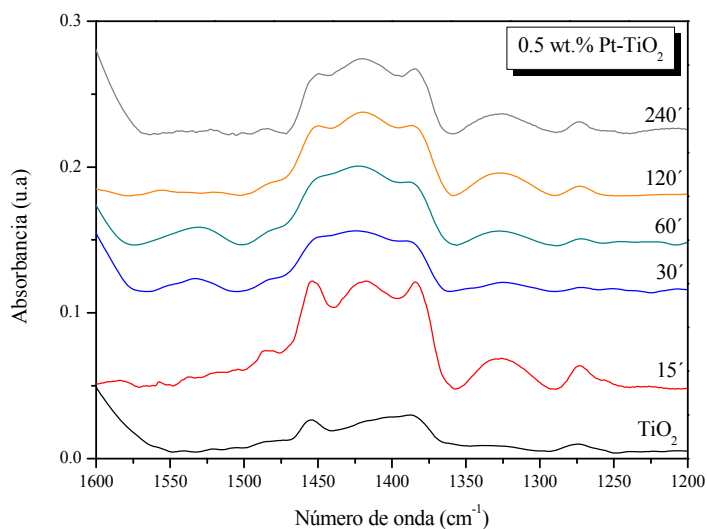


Figura 11.14. Adsorción de etanol sobre fotocatalizadores TiO₂ y 0.5 wt.% Pt-TiO₂ preparados a 60 W/m² y con tiempos de irradiación de 15 a 240 min.

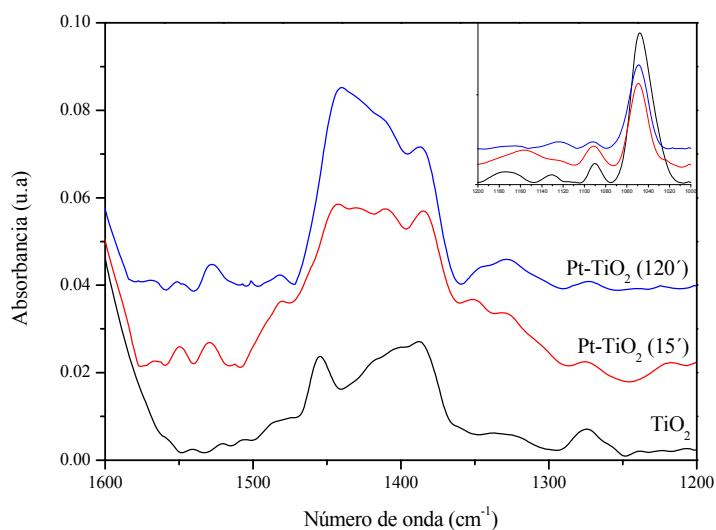


Figura 11.15. Adsorción de etanol sobre fotocatalizadores TiO₂ y 0.5 wt.% Pt-TiO₂ preparados a 140 W/m² y con tiempos de irradiación de 15 y 120 min.

11.2.3.3 Relación entre la adsorción de etanol y la actividad fotocatalítica de los sistemas Pt-TiO₂

Los resultados obtenidos a partir de los experimentos de adsorción de etanol realizados en el presente estudio, permiten concluir que además de los grupos OH y los iones Ti, las partículas de Pt también pueden actuar como centros de adsorción para el

etanol; la presencia de un mayor número de centros de adsorción en la superficie de los catalizadores Pt-TiO₂ puede explicar el hecho de que la adsorción de etanol esté mayormente favorecida en las muestras platinizadas en comparación con el TiO₂ sin modificar.

Los catalizadores TiO₂ y Pt-TiO₂ fueron evaluados en la reacción de foto-oxidación de etanol en fase gas y se encontró que la actividad del TiO₂ aumenta considerablemente con la fotodeposición de Pt (Capítulos 6 y 7); este comportamiento puede ser debido a que existe una mayor adsorción del etanol sobre los catalizadores platinizados, lo que favorecería la eficiencia del proceso de foto-oxidación como consecuencia de una mayor disponibilidad del sustrato en la superficie de los catalizadores.

11.3 ADSORCIÓN DE FENOL, NARANJA DE METILO Y ETANOL SOBRE FOTOCATALIZADORES Au-TiO₂

11.3.1 ADSORCIÓN DE FENOL SOBRE Au-TiO₂

11.3.1.1 Región IR entre 4000 y 2400 cm⁻¹

En las Figuras 11.16 y 11.17 se presenta una comparación entre los espectros IR de los catalizadores TiO₂ y Au-TiO₂, obtenidos antes y después de la impregnación de estos materiales con fenol. Estos materiales presentan un comportamiento similar al que se describió previamente en la sección 11.2 para los catalizadores Pt-TiO₂. Así, como se puede observar en las figuras que se presentan a continuación, el cambio más evidente en todos los espectros después de la adsorción de fenol es la desaparición o la disminución en la intensidad relativa de la banda asignada a los grupos OH aislados ubicada a 3698 cm⁻¹. Lo anterior indica que sobre los catalizadores Au-TiO₂ la adsorción de fenol se da de forma preferencial sobre los centros donde se encuentran estos grupos. Se observó un comportamiento similar en las series de catalizadores preparadas con alta y baja intensidad de luz y con diferente contenido de oro. En algunos de los catalizadores analizados hay una menor disminución en la intensidad relativa de la banda asignada a los OH aislados, lo que puede indicar que en estos materiales la adsorción del fenol puede tener lugar de manera preferencial sobre las

partículas de oro en la superficie del TiO₂ las cuales pueden actuar como centros de adsorción.

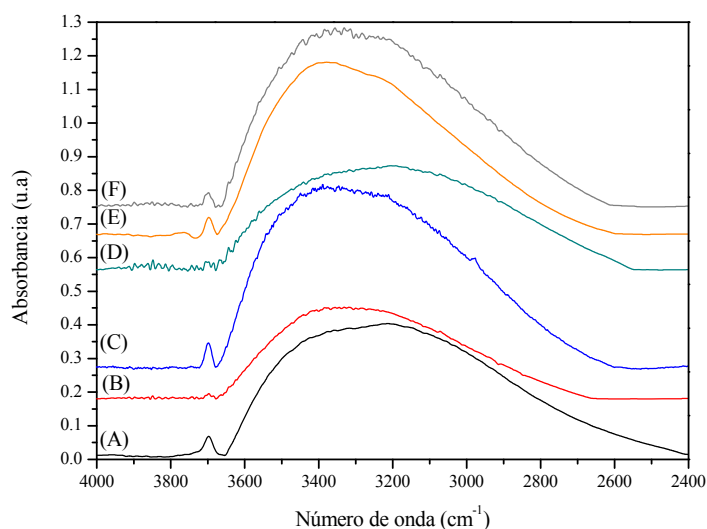


Figura 11.16. Adsorción de Fenol sobre fotocatalizadores TiO₂ y Au-TiO₂ preparados con contenidos de metal de 0.5 y 2 wt.%, a 0.15 W/m² y 120 min de tiempo de irradiación. (A) TiO₂; (B) TiO₂ + Fenol; (C) 0.5 wt.% Au-TiO₂; (D) 0.5 wt.% Au-TiO₂ + Fenol; (E) 2 wt.% Au-TiO₂; (F) 2 wt.% Au-TiO₂ + Fenol.

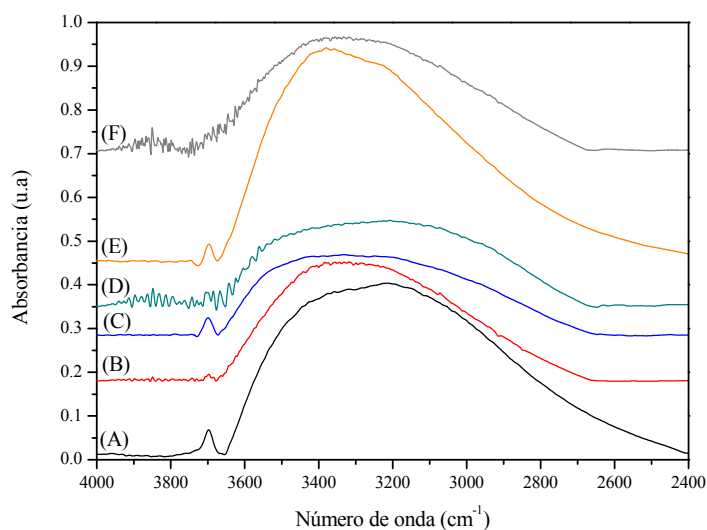


Figura 11.17. Adsorción de Fenol sobre fotocatalizadores TiO₂ y Au-TiO₂ preparados con diferente contenido de metal, a 140 W/m² y 120 min de tiempo de irradiación. (A) TiO₂; (B) TiO₂ + Fenol; (C) 0.5 wt.% Au-TiO₂; (D) 0.5 wt.% Au-TiO₂ + Fenol; (E) 2 wt.% Au-TiO₂; (F) 2 wt.% Pt-TiO₂ + Fenol.

11.3.1.2 Región IR entre 1700 y 1200 cm⁻¹

En la Figura 11.18 se muestran los espectros de adsorción de fenol sobre los catalizadores TiO₂ y Au-TiO₂ preparados a 0.15 W/m². En esta figura se pueden identificar dos bandas ubicadas a 1598 y 1485 cm⁻¹, no se observaron diferencias significativas en la intensidad relativa o en la posición de las bandas de adsorción del fenol entre las muestras obtenidas con diferente contenido de metal o tiempo de irradiación. Se observaron ligeros cambios en la intensidad relativa de la banda detectada a 1263 cm⁻¹, lo que puede atribuirse a la formación de las especies de fenolatos de tipo bidentado [6,12]; este comportamiento se encontró tanto para la serie de catalizadores preparados a 0.15 y 140 W/m² (Figura 11.19) similar a lo observado en los catalizadores Pt-TiO₂.

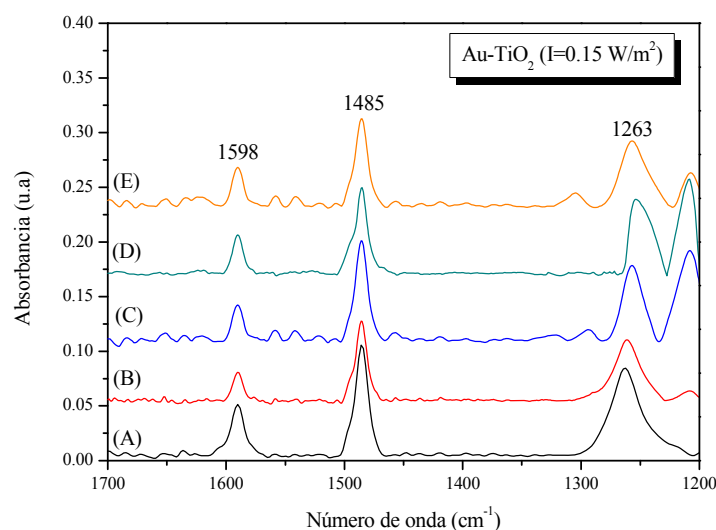


Figura 11.18. Adsorción de fenol sobre fotocatalizadores TiO₂ y Au-TiO₂ preparados a 0.15 W/m². (A) TiO₂; 0.5 wt.% Au-TiO₂ (B) 15 min y (C) 120 min; 2 wt.% Au-TiO₂ (D) 15 min y (E) 120 min.

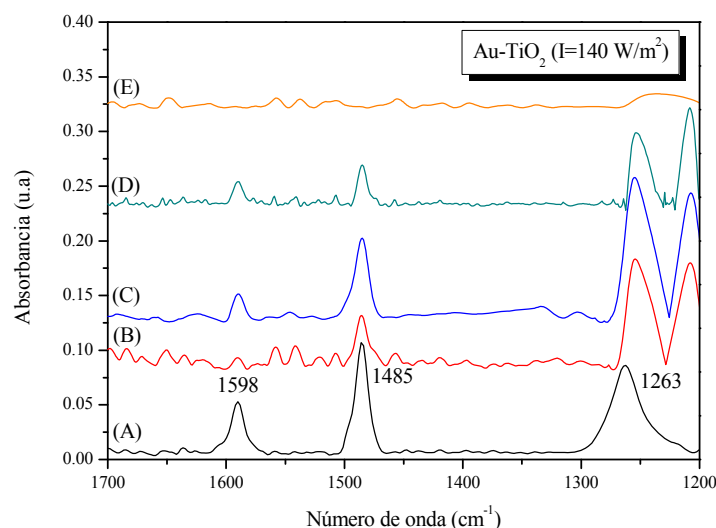


Figura 11.19. Adsorción de fenol sobre fotocatalizadores TiO₂ y Au-TiO₂ preparados a 140 W/m². (A) TiO₂; 0.5 wt.% Au-TiO₂ (B) 15 min y (C) 120 min; 2 wt.% Au-TiO₂ (D) 15 min y (E) 120 min.

11.3.1.3 Relación entre la adsorción de fenol y la actividad fotocatalítica de los sistemas Au-TiO₂

El estudio de la fotodegradación de fenol sobre las series de catalizadores Au-TiO₂ preparados con diferente intensidad de luz (Capítulo 5) permitió observar que la actividad catalítica del TiO₂ se puede mejorar por adición de oro. Los resultados del análisis de adsorción de fenol por FT-IR indican que puede existir una correlación entre las características de adsorción del sustrato y la actividad fotocatalítica de los catalizadores Au-TiO₂. Así, se observó que en los materiales metalizados la formación de especies de fenolato sobre las partículas de oro, favorece la interacción del fenol con la superficie de los catalizadores; una mayor interacción del sustrato con el catalizador explicaría el aumento de la actividad fotocatalítica de los materiales Au-TiO₂ analizados.

11.3.2 ADSORCIÓN DE NARANJA DE METILO (MO) SOBRE Au-TiO₂

En las Figuras 11.20 y 11.21 se presentan los espectros IR de la adsorción de naranja de metilo sobre los fotocatalizadores TiO₂ y Au-TiO₂ preparados con baja y alta intensidad de luz, con contenido nominal de metal de 0.5 y 2 wt.% y con tiempos de irradiación de 15 y 120 min. No se incluyen los espectros de los catalizadores preparados con tiempos de irradiación diferentes (15, 30, 60 y 240 min) pero todos ellos

presentan una tendencia de adsorción de MO similar a la observada en los espectros presentados.

Como se puede observar a continuación en la región entre 1650 y 1300 cm⁻¹ se identifican las bandas de absorción de MO ubicadas a 1606, 1519, 1366 y 1314 cm⁻¹, no se observan cambios en la posición de estas bandas con el tiempo de irradiación o con el contenido de metal con el que se prepararon los catalizadores. El análisis cualitativo basado en la intensidad relativa de las bandas de adsorción, permite observar que existe una mayor interacción del colorante al aumentar el tiempo de irradiación de 15 a 120 min en ambas series de catalizadores preparados bajo diferente intensidad de luz.

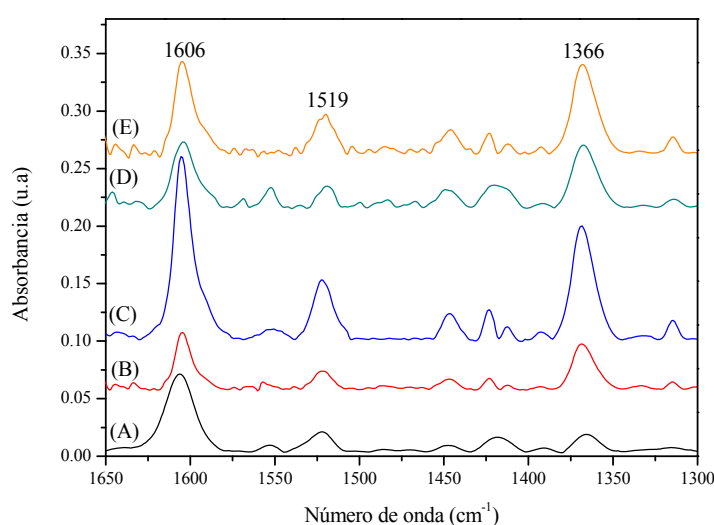


Figura 11.20. Adsorción de MO sobre fotocatalizadores Au-TiO₂ preparados a 0.15 W/m². (A) TiO₂; 0.5 wt.% Au-TiO₂ (B) 15 min y (C) 120 min; 2 wt.% Au-TiO₂ (D) 15 min y (E) 120 min.

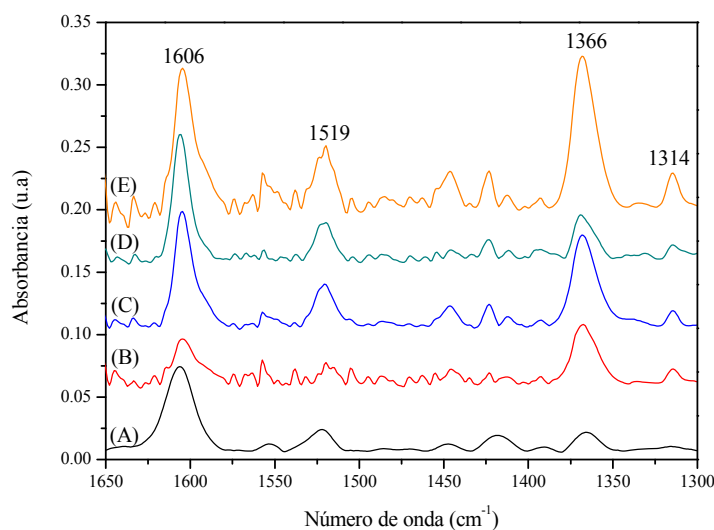


Figura 11.21. Adsorción de MO sobre fotocatalizadores Au-TiO₂ preparados a 140 W/m². (A) TiO₂; 0.5 wt.% Au-TiO₂ (B) 15 min y (C) 120 min; 2 wt.% Au-TiO₂ (D) 15 min y (E) 120 min.

En la región IR comprendida entre 1300 y 1000 cm⁻¹ (Figura 11.22) se indican las bandas características de la adsorción de MO, se observó además la presencia de una banda localizada a 1270 cm⁻¹. En esta región del espectro se observa también que la intensidad de las bandas de adsorción es mayor en los catalizadores Au-TiO₂ comparada con el TiO₂ sin metalizar. Lo anterior puede indicar que existe una interacción entre la molécula del MO y las partículas de oro, las cuales pueden actuar como centros de adsorción favoreciendo así la interacción de este colorante con la superficie de los catalizadores Au-TiO₂.

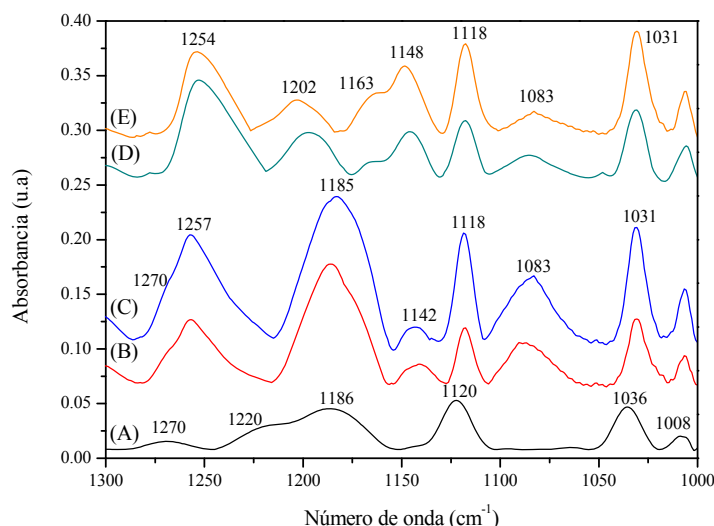


Figura 11.22. Adsorción de MO sobre fotocatalizadores Au-TiO₂ preparados a 0.15 W/m². (A) TiO₂; 0.5 wt.% Au-TiO₂ (B) 15 min y (C) 120 min; 2 wt.% Au-TiO₂ (D) 15 min y (E) 120 min.

11.3.3 ADSORCIÓN DE ETANOL SOBRE Au-TiO₂

En las Figuras 11.23 y 11.24 se presentan los espectros IR obtenidos antes y después de la adsorción de etanol sobre TiO₂ y sobre los sistemas Au-TiO₂. En estos materiales se observó una tendencia similar a la descrita en la sección 11.4 para los sistemas Pt-TiO₂. Así, en las figuras mencionadas se pueden observar las bandas de adsorción del etanol ubicadas a 2976, 2938 y 2884 cm⁻¹. Adicionalmente se encontró que la adsorción del etanol está estrechamente relacionada con el grado de hidroxilación

superficial de los catalizadores, ya que la adición de etanol modifica las bandas IR asignadas a los grupos hidroxilo aislados (3698 cm^{-1}) y H-enlazados, ($3600\text{ cm}^{-1} - 3200\text{ cm}^{-1}$).

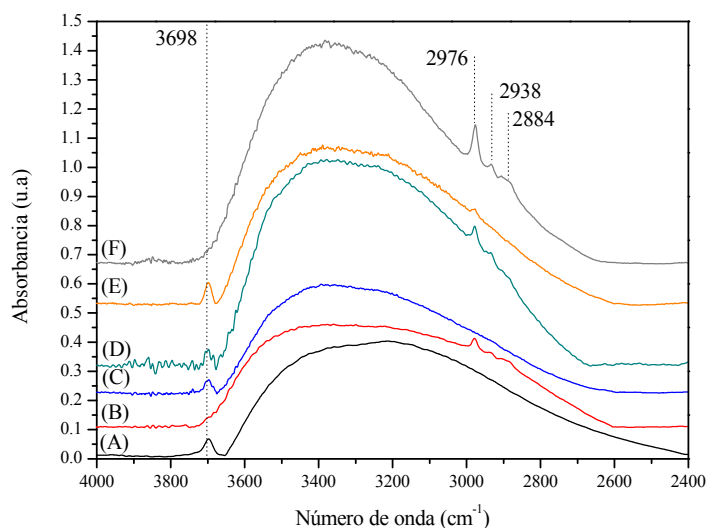


Figura 11.23. Espectros IR obtenidos antes y después de la adsorción de etanol sobre los fotocatalizadores TiO₂ y 0.5 wt.% Au-TiO₂ preparados a 0.15 W/m^2 con tiempos de irradiación de 15 y 120 min. (A) TiO₂; (B) TiO₂ + EtOH; (C) Au-TiO₂ (15 min); (D) Au-TiO₂ (15 min)+EtOH; (E) Au-TiO₂ (120 min); (F) Au-TiO₂ (120 min)+EtOH.

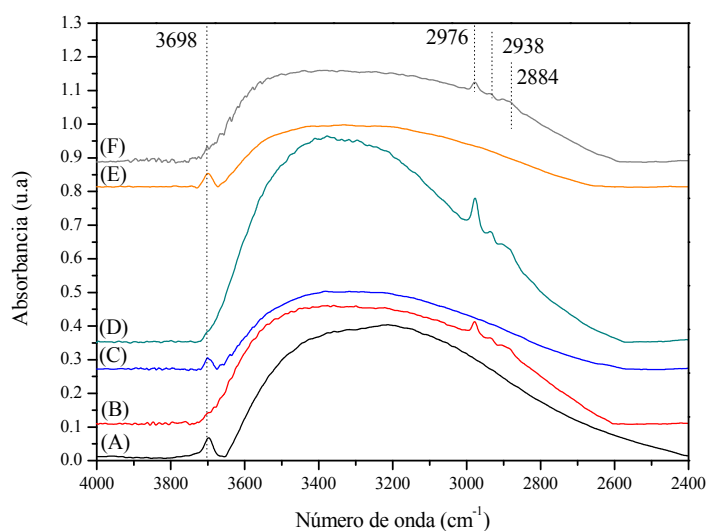


Figura 11.24. Comparación de espectros IR obtenidos antes y después de la adsorción de etanol sobre los fotocatalizadores TiO₂ y 0.5 wt.% Au-TiO₂ preparados a 140 W/m^2 con tiempos de irradiación de 15 y 120 min. (A) TiO₂; (B) TiO₂ + EtOH; (C) Au-TiO₂ (15 min); (D) Au-TiO₂ (15 min)+EtOH; (E) Au-TiO₂ (120 min); (F) Au-TiO₂ (120 min)+EtOH.

Por otra parte, como se muestra en la Figura 11.25, la intensidad de las bandas de adsorción del etanol en la región comprendida entre 1600 y 1200 cm⁻¹, es mucho mayor en los catalizadores Au-TiO₂ comparada con el TiO₂ sin metalizar, lo anterior evidencia que existe una mayor interacción del etanol con los catalizadores Au-TiO₂. Estos materiales presentaron una alta actividad catalítica en la reacción de foto-oxidación del etanol (Capítulo 8), lo que puede explicarse teniendo en cuenta que el etanol se adsorbe de manera más efectiva sobre las muestras metalizadas.

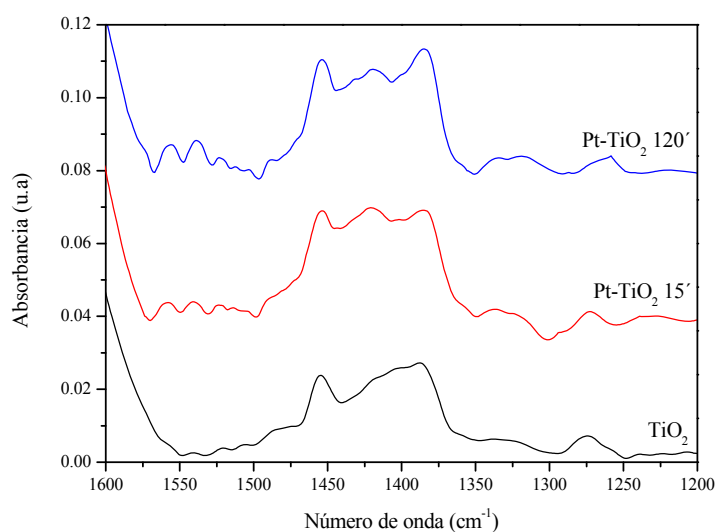


Figura 11.25. Espectros IR de la adsorción de etanol sobre los fotocatalizadores TiO₂ y 0.5 wt.% Au-TiO₂ preparados a 140 W/m² con tiempos de irradiación de 15 y 120 min.

11.4 CONCLUSIONES

La fotodeposición de nanopartículas de platino y oro sobre dióxido de titanio es una estrategia ampliamente empleada para mejorar la fotoeficiencia de este óxido. Este mejoramiento se ha atribuido principalmente a una mejor separación de las cargas fotogeneradas, lo que disminuye su velocidad de recombinación. Sin embargo; en el presente trabajo se ha demostrado que las partículas de Pt y Au no solo están involucradas en el proceso de recombinación como colectores de electrones, sino que estos metales también tienen papel importante en la adsorción de los sustratos durante las reacciones fotocatalíticas.

Los resultados obtenidos permitieron demostrar que la adición de metales mejora de manera significativa la interacción de sustratos como fenol, naranja de metilo y etanol sobre la superficie del TiO₂.

Se observó también que la adsorción de un sustrato determinado depende de las propiedades fisicoquímicas de los sistemas M-TiO₂, las cuales son el resultado de los parámetros usados durante la preparación de estos materiales.

Los parámetros de síntesis que presentan mayor influencia sobre la adsorción de los diferentes compuestos analizados son el contenido de metal, la intensidad de la luz incidente y el tiempo de irradiación, de los cuales dependen significativamente el tamaño y la distribución de las partículas metálicas sobre la superficie del TiO₂.

Fue posible determinar que la actividad fotocatalítica de los sistemas M-TiO₂ se encuentra estrechamente relacionada con la afinidad de cada sustrato por la superficie de los catalizadores analizados. Las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores influyen de manera importante la adsorción de las moléculas durante el proceso fotocatalítico.

A partir del estudio de adsorción realizado por FT-IR se determinó que en la superficie de los sistemas fotocatalíticos M-TiO₂ están presentes diferentes centros de adsorción: los grupos hidroxilo aislados, grupos hidroxilo H-enlazados, iones Ti⁴⁺ y las partículas de Pt y Au.

Se encontró que la adsorción del fenol sobre la superficie del TiO₂ y de los sistemas M-TiO₂ tiene lugar a través de la formación de especies de fenolato bidentado fuertemente adsorbidas. Los depósitos de Au o Pt actúan como centros de adsorción, permitiendo a la molécula de fenol una mayor accesibilidad durante la reacción de fotodegradación, lo que trae como consecuencia que el proceso catalítico de lleve a cabo de una manera más eficiente. La anterior puede ser una de las razones por las cuales en los catalizadores Pt-TiO₂ y Au-TiO₂ se observó una mayor actividad fotocatalítica en la reacción de foto-degradación del fenol comparada con la obtenida sobre el TiO₂ sin metalizar.

Por otra parte, se observó que la molécula de naranja de metilo, interacciona con los iones Ti⁴⁺ presentes en la superficie del dióxido de titanio, esta interacción tiene lugar de manera preferencial a través del grupo azo (R-N=N-R) presente en la molécula de colorante.

Los resultados obtenidos en las reacciones de foto-degradación de naranja de metilo, indicaron que la actividad fotocatalítica del TiO₂ se puede mejorar significativamente por fotodeposición de un contenido nominal de Au o Pt del 2 wt.% usando una baja intensidad de luz. En los catalizadores así preparados tiene lugar una gran agregación de las partículas de metal y por lo tanto una distribución muy

heterogénea de estas partículas sobre la superficie del TiO₂. Teniendo en cuenta que los resultados de los análisis de adsorción por FT-IR, han indicado que hay una interacción preferencial entre la molécula del naranja de metilo y el TiO₂, se puede decir que la agregación de las partículas metálicas deja disponible una mayor superficie de dióxido de titanio para que la interacción con la molécula de colorante se produzca con más facilidad.

Lo anterior indica que el mejoramiento de la actividad del TiO₂ por metalización con 2 wt.% de metal, se debe a un buen compromiso entre la menor recombinación de los pares electrón-hueco por acción de los depósitos de metal y a una mayor interacción de la superficie del TiO₂ con el naranja de metilo.

En el caso del etanol se encontró que la adsorción de este sustrato sobre los sistemas M-TiO₂ se lleva a cabo principalmente a través de puentes de hidrógeno. Adicionalmente, similar a lo observado para el fenol y el naranja de metilo, en la adsorción del etanol también están involucrados los grupos hidroxilo superficiales los cuales actúan como centros de adsorción. Así mismo, se encontró que la adsorción del etanol sobre la superficie del TiO₂ se ve favorecida por la presencia de partículas metálicas, lo que permite aumentar la actividad de este óxido en la reacción de foto-oxidación de etanol.

Los resultados derivados del estudio de la adsorción de los diferentes sustratos evaluados en el presente trabajo de investigación hacen parte de dos artículos que actualmente se encuentran bajo evaluación para su publicación en diferentes revistas científicas. Estas publicaciones son:

1. J.J. Murcia, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez. In Situ FT-IR Study of the Adsorption and Photocatalytic Oxidation of Ethanol over Sulfated and Metallized TiO₂. Artículo enviado a la revista: Applied Catalysis B: Environmental.
2. J.J. Murcia, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez. Photodecomposition and Surface Adsorption of Phenol and Methyl orange on Platinum-Supported TiO₂.

REFERENCIAS

- [1] M. I. Litter. Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*. 23 (1999) 89–114.
- [2] D. Bahnemann. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy*. 77 (2004) 445–459.
- [3] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*. 147 (2009) 1–59.
- [4] S. Bekkouche, S. Baup, M. Bouhelassa, S. Molina-Boisseauc, C. Petrier. Competitive adsorption of phenol and heavy metal ions onto titanium dioxide (Degussa P25). *Desalination and Water Treatment*. 37 (2012) 364–372.
- [5] E. Grabowska, J. Reszczynska, A. Zaleska. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review. *Water Research*. 46 (2012) 5453–5471.
- [6] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V. Weber. Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface. *Applied Surface Science*. 167 (2000) 51–58.
- [7] H.Y. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy. Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 108 (1997) 37–44.
- [8] A.D. Weisz, L. Garcia Rodenas, P.J. Morando, A.E. Regazzoni, M.A. Blesa. FTIR study of the adsorption of single pollutants and mixtures of pollutants onto titanium dioxide in water: oxalic and salicylic acids. *Catalysis Today*. 76 (2002) 103–112.
- [9] A. V. Vorontsov, I. V. Stoyanova, D. V. Kozlov, V. I. Simagina, and E. N. Savinov. Kinetics of the photocatalytic oxidation of gaseous acetone over platinized titanium dioxide. *Journal of Catalysis*. 189 (2000) 360–369.
- [10] J.J. Murcia, J.A. Navío, M.C. Hidalgo. Insights towards the influence of Pt features on the photocatalytic activity improvement of TiO₂ by platinisation. *Applied Catalysis B*. 126 (2012) 76–85.
- [11] J. Lee, W. Choi. Photocatalytic reactivity of surface platinized TiO₂: Substrate specificity and the effect of Pt oxidation state. *Journal of Physical Chemistry B*. 109 (2005) 7399–7406.

- [12] A. Popov, E. Kondratieva, J.P. Gilson, L. Mariey, A. Travert, F. Maugé. IR study of the interaction of phenol with oxides and sulfided CoMo catalysts for bio-fuel hydrodeoxygenation. *Catalysis Today*. 172 (2011) 132–135.
- [13] J. C. Evans. The vibrational spectra of phenol and phenol-OD. *Spectrochimica Acta*. 16 (1960) 1382–1392.
- [14] K. Peter C. Vollhardt (1994). *Química Orgánica*. Barcelona: Ediciones Omega S.A.
- [15] P. S. Bailey, C.A. Bailey (1998). *Química orgánica: conceptos y aplicaciones*. Pearson Educación.
- [16] C.J. Pouchert. *The Aldrich library of infrared spectra*. Aldrich Chemical Company, USA, 1981.
- [17] G. Halasi, I. Ugrai, F. Solymosi. Photocatalytic decomposition of ethanol on TiO₂ modified by N and promoted by metals. *Journal of Catalysis*. 281 (2011) 309–317.
- [18] I. Carrizosa, G. Munuera. Study of the interaction of aliphatic alcohols with TiO₂. I. Decomposition of ethanol, 2-propanol, and tert-Butanol on anatase. *Journal of Catalysis*. 49 (1977) 174–188.
- [19] I. Carrizosa, G. Munuera. Study of the interaction of aliphatic alcohols with TiO₂. II. On the mechanism of alcohol dehydration on anatase. *Journal of Catalysis*. 49 (1977) 189–200.
- [20] V.S. Lusvardi, M.A. Barteau, W.R. Dolinger, W.E. Farneth. Influence of surface hydroxyls on the adsorption and reaction of ethanol on polycrystalline titania. *The Journal of Physical Chemistry*. 100 (1996) 18183–18191.
- [21] S. Pilkenton, S.J. Hwang, D. Raftery. Ethanol photocatalysis on TiO₂-coated optical microfiber, supported monolayer, and powdered catalysts: An in situ NMR study. *Journal of Physical Chemistry B*. 103 (1999) 11152–11160.
- [22] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, E. Tello Rendón, J.A. Herrera Melián, G. Colón, J.A. Navío, J. Pérez Peña. Gas-phase ethanol photocatalytic degradation study with TiO₂ doped with Fe, Pd and Cu. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 215 (2004) 153–160.
- [23] R. Gup, E. Giziroglu, B. Kirkan. Synthesis and spectroscopic properties of new azo-dyes and azo-metal complexes derived from barbituric acid and aminoquinoline. *Dyes and Pigments*. 73 (2007) 40–46.

CONCLUSIONES FINALES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

El método de fotodeposición se considera poco efectivo para la obtención de materiales catalíticos $M\text{-TiO}_2$ que presenten una alta actividad y eficiencia en fotocátalisis; sin embargo en la presente tesis doctoral se realizó un estudio en el cual se modificaron sistemáticamente diferentes parámetros durante la fotodeposición de platino y oro sobre dióxido de titanio; a partir de los resultados conseguidos se ha demostrado que el control de los parámetros de síntesis permite obtener fotocatalizadores Pt-TiO_2 y Au-TiO_2 con propiedades catalíticas optimizadas, lo que los hace útiles y eficientes en un número importante de reacciones químicas bien sea como parte de procesos orientados a la descomposición de contaminantes orgánicos o a la síntesis de compuestos en química fina.

Lo anterior resulta de gran impacto en el área de la Fotocatálisis que en la actualidad representa una de las alternativas más promisorias en diferentes campos de aplicación.

Adicionalmente, los resultados derivados del trabajo de investigación realizado han permitido ampliar el conocimiento de las propiedades físico-químicas de los sistemas catalíticos Pt-TiO_2 y Au-TiO_2 , lo que resulta útil no solo en el ámbito de la fotocátalisis sino también en otros campos de aplicación de la catálisis en general, donde estos materiales son ampliamente reconocidos y utilizados.

El estudio de la adsorción de fenol, naranja de metilo y etanol sobre los fotocatalizadores evaluados, permitió analizar la afinidad de estos sustratos en función de las características superficiales de los sistemas $M\text{-TiO}_2$. Se demostró que en la mayoría de los casos las propiedades de adsorción del sustrato se convierten en el factor determinante de la actividad fotocatalítica de estos materiales.

El trabajo de investigación realizado permitió establecer las condiciones experimentales que resultan más idóneas para la síntesis de catalizadores Pt-TiO₂ y Au-TiO₂, e individualizar los parámetros de preparación que deben controlarse adecuadamente a fin de obtener materiales que sean activos, efectivos y selectivos en una reacción química específica.

En general, se encontró que el tiempo de irradiación, la intensidad de la luz incidente y el contenido de metal son parámetros que resultan clave para el control de la nanoestructura y de características como grado de hidroxilación de la superficie, tamaño de depósito, dispersión y estado químico de las partículas de metálicas en los catalizadores Pt-TiO₂ y Au-TiO₂ preparados a través del método de fotodeposición.

Fue posible comprobar que la fotodeposición de Pt y Au tiene un efecto positivo sobre la fotoeficiencia del TiO₂ en diferentes reacciones químicas como: foto-degradación de fenol y naranja de metilo y foto-oxidación de etanol y ciclohexano. Sin embargo la actividad fotocatalítica de los sistemas M-TiO₂ tiene una gran dependencia no solo de las propiedades físico-químicas intrínsecas de los fotocatalizadores sino también del tipo de sustrato a ser degradado u oxidado.

En la reacción de foto-degradación de fenol sobre los sistemas Pt-TiO₂ y Au-TiO₂, se observó que el estado de oxidación del metal fotodepositado es un factor determinante de la actividad; así, los materiales con mayor contenido de oro o platino en su estado metálico (Pt⁰ o Au⁰) presentaron una mejor fotoactividad en la degradación de fenol. El tamaño de las partículas metálicas es el parámetro dominante que influencia la actividad de los sistemas fotocatalíticos M-TiO₂ cuando la fracción de cada metal noble en su estado metálico es similar entre las diferentes series de catalizadores preparadas.

Diferentes estudios han indicado que es necesario seleccionar un contenido de metal óptimo que permita alcanzar el mejoramiento esperado en la foto-eficiencia del TiO₂; se ha reportado que por lo general el contenido adecuado de metal se encuentra en el intervalo entre 0,5 y 1 wt.%. En efecto, en el trabajo de investigación desarrollado en el presente estudio fue posible comprobar que el contenido de metal fotodepositado es el factor que presenta mayor influencia sobre la actividad catalítica de los materiales M-TiO₂ en la foto-degradación del naranja de metilo. Sin embargo, bajo las condiciones

experimentales usadas en el presente trabajo de investigación, fue posible establecer que el aumento del contenido de metal hasta un 2 wt.% representa la mejor alternativa para aumentar la actividad catalítica del TiO_2 en la fotodegradación del colorante.

Se encontró que usando parámetros de preparación controlados durante la fotodeposición de metales sobre el TiO_2 es posible obtener sistemas M- TiO_2 con una actividad y selectividad notablemente mejoradas en comparación con el comportamiento catalítico observado en el TiO_2 en la reacción de foto-oxidación de etanol en fase gas. Se observó también que la adición de metales permite aumentar el rendimiento hacia la producción de acetaldehído.

Los estudios realizados permitieron determinar que a través de un control adecuado de los parámetros de fotodeposición se obtienen catalizadores Pt- TiO_2 y Au- TiO_2 con los que es posible alcanzar valores de actividad y selectividad hacia acetaldehído que son considerablemente mayores no solamente que los alcanzados sobre el TiO_2 sin metalizar sino también sobre un catalizador comercial usado como referencia.

Así mismo, a través del proceso de fotodeposición controlada de Pt sobre TiO_2 fue posible sintetizar catalizadores Pt- TiO_2 los cuales presentan un efecto dinámico en la foto-oxidación del etanol en fase gas. En primer lugar, la adición del Pt mejora notablemente la actividad del dióxido de titanio. Por otra parte, se demostró que gracias a sus propiedades físico-químicas, los sistemas Pt- TiO_2 obtenidos pueden captar eficientemente la emisión de luz llevada por partículas fosforescentes, lo que permite aumentar la transferencia fotónica al interior del lecho fotocatalítico; de esta manera es posible superar las limitaciones en el transporte de fotones que ocurre en los reactores de lecho fluidizado, optimizando así el proceso fotocatalítico.

En la reacción de foto-oxidación de ciclohexano se observó que el mecanismo de reacción y la selectividad se pueden controlar eficientemente mediante la modificación de los parámetros de preparación de los sistemas fotocatalíticos M- TiO_2 . Así, se encontró que sobre los catalizadores Pt- TiO_2 es posible lograr la oxidación total del ciclohexano a CO_2 y agua, evitando la producción de CO observada cuando se usa TiO_2 puro como catalizador.

En el caso de los catalizadores Au-TiO₂ se observó un comportamiento totalmente opuesto; así, se encontró que cuando la foto-oxidación de ciclohexano se lleva a cabo sobre estos materiales se obtienen como productos de reacción ciclohexanol y ciclohexanona; se observó también que la selectividad hacia uno u otro de estos compuestos se puede controlar de manera efectiva modificando el contenido de oro en los fotocatalizadores.

Fue posible establecer que la fotoactividad del dióxido de titanio modificado mediante la fotodeposición de nanopartículas metálicas (Pt y Au) es una función compleja entre las propiedades de las partículas del metal y la afinidad del sustrato a degradar u oxidar con la superficie de los sistemas fotocatalíticos M-TiO₂.

A partir del estudio espectroscópico cualitativo de la adsorción del fenol, naranja de metilo y etanol fue posible determinar que las nanopartículas metálicas pueden actuar como centros de adsorción lo que favorece la interacción de los sustratos mencionados sobre la superficie del TiO₂, aumentando así la actividad fotocatalítica de este óxido.

La realización de la presente tesis doctoral permite ampliar el campo de aplicación de los sistemas M-TiO₂ preparados a través del método de fotodeposición. Dentro de las perspectivas futuras de esta tesis se encuentran la evaluación de los materiales preparados en diferentes reacciones químicas de interés medioambiental e industrial que involucren la foto-oxidación de sustratos diferentes a los que ya han evaluados.

Por otra parte, teniendo en cuenta que el dióxido de titanio comercial P25 es ampliamente utilizado en fotocatálisis y que sus características se han descrito y estudiado ampliamente; ha surgido el interés en optimizar las propiedades de este material mediante la fotodeposición de Pt y Au bajo las condiciones de preparación que han demostrado ser las más adecuadas para obtener sistemas M-TiO₂ altamente activos y selectivos. Actualmente en el Grupo de Fotocatálisis Heterogénea del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla se están adelantando estudios al respecto, los resultados preliminares han permitido observar que la metalización del P25 bajo las condiciones de preparación adecuadas permite aumentar la foto-actividad de este material en reacciones como degradación de fenol y naranja de metilo; sin embargo en

algunos de los casos evaluados se observa que la adición de metales tiene un efecto negativo sobre la foto-actividad de este material.

El interés en optimizar los procesos fotocatalíticos y en ampliar su viabilidad de utilización en procesos industriales, requiere diseñar catalizadores que además de ser activos, selectivos y reutilizables, representen también un menor costo económico; es por esto que la investigación de la presente tesis doctoral actualmente se ha extendido a la búsqueda de sistemas M-TiO₂ en los que sea posible reemplazar el platino y el oro por metales más asequibles.

LISTADO DE PRESENTACIONES EN CONGRESOS

Los resultados derivados del trabajo de investigación realizado durante la tesis doctoral, se han publicado en diferentes revistas científicas y adicionalmente se ha realizado su divulgación en congresos nacionales e internacionales, los cuales se citan a continuación:

1. ***6th European meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA6)***. Praga – República Checa. Junio 13 – 16 de 2010.

Título de la Presentación: Tuning the Features of Au Nanoparticles on TiO₂ by the Control of the Photodeposition Parameters.

2. ***Photocatalytic and Advanced oxidation Technologies for Treatment of Water, Soil and Surfaces (PAOT)***. Gdansk – Polonia. Julio 4 – 8 de 2011.

Título de la Presentación: Oxidative Dehydrogenation of Ethanol over Au/TiO₂ Photocatalysts.

3. ***Materials & Technologies for a Green Chemistry***. Tallinn – Estonia. Septiembre 5 – 9 de 2011.

Título de la Presentación: Ethanol Partial Photooxidation on Pt/TiO₂ Catalysts as Green Route for Acetaldehyde Synthesis.

4. ***2nd European Symposium on Photocatalysis JEP 2011***. Bordeaux – Francia. Septiembre 29 – 30 de 2011.

Título de la Presentación: Cyclohexane Oxidation on Pt/TiO₂ Photocatalysts.

5. ***Congreso de la Sociedad Española de Catálisis, SECAT 2011***. Zaragoza – España. Junio 29 – Julio 1 de 2011.

Título de la Presentación: Fotoactividad de Catalizadores Pt/TiO₂ Sintetizados por Fotodeposición. Efecto de los Parámetros de Síntesis.

6. ***SMALLWAT 11 3rd International Congress. Wastewater in Small Communities.*** Sevilla – España. Abril 25 – 28 de 2011.

Título de la Presentación: Phenol Photodegradation over Au/TiO₂ Photocatalysts.

7. ***7th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications - SPEA7.*** Oporto – Portugal. June 17-20 de 2012.

Título de las Presentaciones:

1. Insights Towards the Influence of Pt Features on the Photocatalytic Activity Improvement of TiO₂ by Platinisation.

2. Cyclohexane Photodegradation on Pt/TiO₂ Catalysts.

Actualmente se han enviado contribuciones a los siguientes eventos que tendrán lugar durante el presente año 2013:

8. ***Reunión de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'13).*** Sevilla – España. Junio 26 – 28 de 2013.

Título de la Presentación: Oxidación Fotocatalítica de Etanol Sobre Catalizadores TiO₂ y M-TiO₂ (M=Au-Pt). Estudio FT-IR.

9. ***Al-NanoFunc workshops 201.*** Sevilla – España. Julio 1 – 4 de 2013.

Título de la Presentación: Effects of TiO₂ surface fluorination or sulfation on photocatalytic degradation of phenol.

10. ***11th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI.*** Lyon – Francia. Septiembre 1 – 6 de 2013.

Título de la Presentación: In Situ FT-IR Study of the Adsorption and Photocatalytic Oxidation of Ethanol over Sulfated and Metallized TiO₂.